



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554007_0010

RMAPW - Verfahren
und selbstkonsistente
Bandstruktur von Gold

Dissertation
der Fakultät für Physik
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Friedrich Bernhard Schiek
aus München

München , den 20. März 1984

1. Gutachter : Prof. Dr. H. Bross
2. Gutachter : Prof. Dr. H. Wagner

Tag der mündlichen Prüfung : 31.07.1984

Buddham Sharanam Gachchhami

Sangham Sharanam Gachchhami

Dhammam Sharanam Gachchhami

I go to the feet of the Awakened One

I go to the feet of the Commune of the Awakened One

I go to the feet of the Ultimate Truth of the Awakened One

Zusammenfassung

=====

Das "Relativistic Modified Augmented Plane Wave" (RMAPW) Verfahren nach H.Bross/I.Hofmann (1969) wurde in leicht abgeänderter Form numerisch realisiert und am Beispiel des Kupfer Potentials von G.A.Burdick (1963) getestet. Im Hinblick auf zukünftige Anwendungen im Bereich von Oberflächenbandstrukturen / Oberflächenzuständen erfolgte die Realisierung gleich in der Verallgemeinerung des RMAPW Verfahrens für komplexe $\vec{k}$ -Vektoren ("komplexes RMAPW") von G.Wachutka (1978).

Ausgehend vom "Overlapping Charge Density" (OCD) Potential von Gold in "Muffin Tin" (MT) Form von N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971) wurde ein selbstkonsistentes Gold Potential in "Warped Muffin Tin" (WMT) Form berechnet. Das für die Elektron-Elektron Wechselwirkung zugrunde gelegte Modell ist ein effektives lokales Einteilchenpotential im Rahmen des "Dichte Funktional Formalismus" (DFF) und der "Lokalen Dichte Approximation" (LDA) mit relativistischen Korrekturen zum Austausch Term nach A.H.MacDonald/S.H.Vosko (1979).

Anhand des Energie Spektrums, der Zustandsdichte und der Anisotropie der Fermifläche werden die Näherungen WMT und DFF/LDA diskutiert. Als wesentlichstes Ergebnis erhält man, daß für das selbstkonsistente Potential die besetzten d-Bänder auf der Energieskala leicht nach oben wandern und sich die d-Bandbreite vergrößert, wohingegen verschiedene Experimente den entgegengesetzten Trend fordern. Die von H.Neddermeyer (1981) vorgeschlagene drastische Hochverlegung des 7. Bandes findet in dieser Arbeit keine Bestätigung.

Da Austausch- und Korrelationspotential parameterfrei sind, scheint dem Autor bei diesem Unterschied zwischen Theorie und Experiment die Grenze der lokalen Näherung (LDA) erreicht.

Inhaltsverzeichnis

=====

Seit

Zusammenfassung	
Inhaltsverzeichnis	
1. Einleitung	
1.1 Konventionen und Bezeichnungen	1
2. Das komplexe RMAPW Verfahren	1
2.1 Ansatzfunktionen für Variationsverfahren	2
2.2 Matrixelemente	2
2.3 Zeit- und Rauminversionssymmetrie	2
2.4 Eliminationsverfahren	3
2.5 Eigenwertproblem	3
2.6 Energiegradient	3
3. $\bar{k}$ -Raum Integration und Fermienergie	3
3.1 Reduktion der $\bar{k}$ -Raum Integration auf BZ/48.	3
3.2 $\bar{k}$ -Raum Integration über BZ/48.	3
3.3 Fermienergie	3
4. Ladungsdichten	4
4.1 Fit nach kubisch Harmonischen	4
4.2 Ortsdarstellung der Elektronendichte	4
4.3 Fourierkoeffizienten der Elektronendichte (Formfaktoren)	4
5. Potentialberechnung im "Warped Muffin Tin" Modell	4
5.1 Coulombpotential der Rümpfe	4
5.2 Coulombpotential der konstanten Ladungsdichte	4
5.3 Coulomb Potential der übrigen Ladungsdichten	4
5.4 XC - Potential	5
6. Numerische Ergebnisse	5
6.1 Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder	5
6.2 Energieeigenwerte der Rümpfe	6
6.3 Anisotropie der Fermifläche	6
6.4 Zustandsdichte	6
6.5 Formfaktoren und Ladungsdichten	7
Anhang A 1 : Kubisch Harmonische	8
Anhang A 2 : Anmerkung zum Abbruch der Fourierentwicklung	8
Literaturverzeichnis	8
Lebenslauf	8

1. Einleitung

=====

Die frühen relativistischen Rechnungen zur elektronischen Struktur in idealen Goldkristallen - C.B.Sommers/H.Amar (1969), S.Kupratakuln (1970), M.G.Ramchandani (1970), J.W.D.Conolly/K.H.Johnson (1970) - waren, von einem heutigen Standpunkt aus betrachtet, noch recht unpräzise und nur zur Beschreibung der besetzten Energiebänder geeignet, kaum zur Beschreibung der unbesetzten, oder gar der Wellenfunktionen.

Mit der Arbeit von N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971), unter Verwendung der „Relativistic Augmented Plane Wave“ (RAPW) Methode, wurde dann zum erstenmal mRy Präzision (d.h. verfahrensinterne Konvergenzfehler ≤ 3 mRy) für besetzte und unbesetzte Energiebänder in der Nähe der Fermienergie erreicht.

Gelöst wurde eine Einteilchen Diracgleichung mit periodischen Randbedingungen und einem lokalen effektiven Einteilchenpotential - dabei wurde das Coulombpotential aus einer Überlagerung atomarer relativistischer Ladungsdichten von D.Liberman/J.T.Waber/D.T.Cromer (1965) berechnet und für den Austausch das X_α Potential $V_x(\vec{r}) = -6\alpha(3g(\vec{r})/8\pi)^{1/3}$ mit $\alpha=1$ von J.C.Slater (1951) angenommen.

Im folgenden seien dieses und ähnlich konstruierte empirische Potentiale „Overlapping Charge Density“ (OCD) Potentiale genannt. Dieses Potential wurde dann noch auf „Muffin Tin“ (MT) Form reduziert, d.h. im Innern einer Kugel um jedes Atom herum wurde sphärische Symmetrie im Potential angenommen und außerhalb der Kugeln das Potential gleich einer geeigneten Konstanten gesetzt.

Zu bemerken ist noch, daß das Slater'sche X_α Potential durch Mittelung über den nichtrelativistischen Hartree-Fock Austauschoperator und Multiplikation mit einer ad hoc eingeführten Konstanten α entstanden ist.

Diese Arbeit von N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971) war überaus fruchtbar und hatte für ein Jahrzehnt hindurch Gültigkeit. Sie war die Basis für die Interpretation einer ganzen Reihe von Experimenten :

N.E.Christensen (1976,1978b,1979,1981a,1981b,1981c).

In der zweiten Hälfte der 70 er Jahre eröffnete eine neue Generation von schnellen Großrechnern die Möglichkeit, den Selbstkonsistenzprozeß (SC) von (relativistischen) Bandstruk-

turrechnungen in Angriff zu nehmen. An dieser Stelle sei auf den ganz hervorragenden Übersichtsartikel von D.D.Koelling (1981): „Self-consistent energy band calculations“ hingewiesen. Die neuen experimentellen Möglichkeiten der winkelaufgelösten Photoemissions-Spektroskopie (ARPES) gaben weitere Impulse die theoretischen Potentialmodelle erneut und präzise durchzurechnen und zu diskutieren. N.Elyashar/D.D.Koelling (1976,1977) taten das sehr gründlich mit einer SC RAPW Rechnung am Beispiel von Niob - für den Austausch wählten sie das X_α Potential mit $\alpha=1$ und außerdem berücksichtigten sie das Potential außerhalb der MT Kugeln exakt und Winkelanteile innerhalb der MT Kugeln störungstheoretisch („Non Muffin Tin“ = NMT).

Im Jahr 1980 kam T.Takeda mit einer SC RASW Rechnung von Gold, die im wesentlichen den Einfluß einer verschiedenartigen Wahl von α im X_α Potential untersuchte, deren Genauigkeit nach Meinung des Autors dieser Arbeit wegen Verwendung der ASW Methode und der ASA Näherung (sphärische Symmetrie im Potential in der Wigner Seitz Kugel) aber nicht an die bei KKR, APW und MAPW üblichen Genauigkeiten heranreicht.

O.Jepsen/D.Glötzel/A.R.Mackintosh (1981) verglichen Kupfer, Silber und Gold mit verschiedenen lokalen Potentialen mit einem SC LMTO Verfahren und der schon erwähnten ASA Näherung; jedoch vernachlässigten sie die Spin-Bahn Wechselwirkung.

An dieser Stelle sei ein kurzer Ausflug in die Entwicklung der Theorie der Elektron-Elektron Wechselwirkung in Kristallen gestattet. Wie das Problem im Prinzip zu formulieren ist und für das homogene Elektronengas auch gelöst werden kann, weiß man schon lange und kann es in jedem guten Lehrbuch nachlesen (z.B. A.L.Fetter/J.D.Walecka (1971), oder H.Stolz (1974)).

Allein, die Berechnung der Einteilchen Greenfunktion mit realistischen Kristallelektronenwellenfunktionen ist derart aufwendig und mühsam, daß erst in jüngster Zeit und an einfachen Systemen (keine d-Elektronen, keine relativistischen Effekte) dieser Weg versucht wurde - siehe M.Schreiber (1981) und M.Schreiber/H.Bross (1983).

Das nächst Einfache sind dann das „Hartree-Fock“ (HF) und das relativistische „Dirac-Fock“ (DF) Verfahren, die in Atom- und Molekülrechnungen favorisierten Methoden. Wiewohl für die Rumpfe gut geeignet, versagt dieser Weg bei der Beschreibung von Kristallvalenzbändern, speziell bei d-Elektronen.

Die von Slater gegebene Ableitung des X_α Potentials durch Mittelung über HF ist nun nicht nur sehr einschneidend, sondern erscheint auch vielen Leuten als recht willkürlich und theoretisch unbefriedigend (vielleicht nur eine Frage des Geschmacks). In dieser Situation entwickelten P.Hohenberg/W.Kohn (1964), W.Kohn/L.J.Sham (1965) und L.J.Sham/W.Kohn (1966) den nach ihnen HKS benannten Formalismus, oder auch bekannt als „Dichte Funktional Formalismus“ (DFF) und „Lokale Dichte Approximation“ (LDA).

Die wichtigsten Aussagen sind :

- i) Es existiert für das inhomogene Elektronengas ein eindeutiges Energiefunktional der Elektronendichte zu gegebenem externen Potential $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ (der Kerne oder Rumpfe).
- ii) Die Elektronendichte eines nicht entarteten Grundzustands minimiert das obige Energiefunktional; das führt auf selbstkonsistent zu lösende Einteilchengleichungen mit i.A. nichtlokalem und zunächst unbekanntem Austausch- und Korrelationspotential V_{xc} .
- iii) Für räumlich langsam veränderliche Elektronendichten (problematisch für die Rumpfe!) kann man lokal eine Gradientenentwicklung um die Dichte des homogenen Elektronengases herum vornehmen, um explizite Ausdrücke für V_{xc} zu erhalten. Läßt man in dieser Entwicklung alle Gradiententerme weg, so spricht man von LDA und erhält ein lokales Potential $V_{xc}(\vec{r})$.
- iv) Die Summe der Einteilchenenergien aus ii) ergibt die Grundzustandsgesamtenergie - die Einteilchenenergien haben zunächst nichts mit dem Quasiteilchenspektrum zu tun, das durch die Pole der exakten Einteilchen-Greenfunktion bestimmt ist.
- v) Ignoriert man die langreichweitigen Anteile des Elektron-Elektron Selbstenergieoperators, so darf man in der Nähe der Fermienergie die Einteilchenenergien aus ii) mit den Elektron-Loch Anregungen des Vielelektronensystems identifizieren.

Der Formalismus erwies sich als überaus fruchtbar und gab zu vielen weiteren Untersuchungen Anlaß (W.Kohn/P.Vashishta (1980)), von denen nur die hier relevanten kurz genannt werden

sollen:

- i) LDA , speziell Diskussion des Korrelationsterms -
L.Hedin/B.I.Lundqvist (1971) ,
O.Gunnarsson/B.I.Lundqvist/J.W.Wilkins (1974).
Der Korrelationsausdruck der zweiten Arbeit wurde in der
hier vorgelegten Untersuchung des Autors angewandt.
- ii) DFF für das relativistische inhomogene Elektronengas -
A.K.Rajagopal/J.Callaway (1973) ,
A.K.Rajagopal (1978) ,
M.V.Ramana/A.K.Rajagopal (1981).
- iii) LDA für das relativistische inhomogene Elektronengas,
d.h. relativistische Korrekturen (RX) zum Austauschterm,
wegen $V_C \ll V_x$ blieben bislang relativistische
Korrekturen zum Korrelationsterm unberücksichtigt -
A.H.MacDonald/S.H.Vosko (1979).
Dieses Austauschpotential wurde in der hier vorgelegten
Untersuchung des Autors angewandt.

Man sieht also, daß in den letzten Jahren einige Entwicklungen
stattgefunden haben, die es lohnend erscheinen lassen, die Güte
von DFF + LDA in SC Bandstrukturen neuer Präzision zu unter-
suchen. Diese Idee hatte nun nicht nur der Autor -
A.H.MacDonald/J.M.Daams/S.H.Vosko/D.D.Koelling (1981,1982) führ-
ten die nämliche Betrachtung zuerst an Pd,Pt , später dann an
Cu,Ag,Au mit einem SC RAPW Verfahren durch, so daß im folgenden
häufig auf die zweite Arbeit Bezug genommen wird.

Die hier vorgelegte Untersuchung unterscheidet sich von der oben
zitierten Arbeit also im wesentlichen durch die angewandte
Methode zur Lösung der Einteilchen-Diracgleichung mit lokalem
gitterperiodischen Potential. Hier verwendet der Autor eine
Verallgemeinerung des auf H.Bross (1964) zurückgehenden „Modi-
fied Augmented Plane Wave" (MAPW) Verfahrens. Dieses hat gegen-
über APW den Vorteil ein lineares Verfahren zu sein (kurze
Rechenzeiten für die Bandstruktur) und (im relativistischen
Fall) stetige Wellenfunktionen zu liefern. Der Vorteil der
stetigen Wellenfunktionen wird jedoch erkauft durch kompli-
ziertere Ansatzfunktionen, d.h. größeren Programmieraufwand und
längere Rechenzeiten bei der Ladungsdichteberechnung, verglichen
mit APW.

Welche der Methoden ist „besser“?

Hier möchte der Autor D.D.Koelling (1981) zitieren:

„While emphasising how basically simple a band calculation is, I do not wish to minimise the value of the expertise of the practitioner. Whether they are mundane or esoteric the innumerable details involved in utilising a finite precision digital computer to do an analytic calculation must all be dealt with. The size of the problem is sufficient that approximations and shortcuts must be utilised. When can they be trusted? The computer programs constructed to execute the various methods are quite large and susceptible to errors (bugs). So it is the job of the practitioner to ensure that any remaining bugs do not affect his results. Band structure theory is still a long way from having a black box where you enter the atomic numbers of the constituents and press "start". As a result, unless there are enormously compelling reasons to change, the best technique is the one which is the most familiar. An immediate corollary is that any comparison of methods will be drastically biased toward the method most familiar to the comparer.“

1.1 Konventionen und Bezeichnungen

Es werden atomare Einheiten verwendet mit $\hbar = h/2\pi = 1$ (h = Plancksches Wirkungsquantum), $a_0 = 1$ (1. Bohrscher Radius), $R_y = 1$ (Rydberg Einheit). Daraus folgt $e^2 = 2$ (Quadrat der Einheitsladung), $m = 1/2$ (Elektronenmasse).

Seien die $\bar{a}_i$, $i=1,2,3$ die primitiven Gittervektoren eines Bravaisgitters, dann ist das Volumen der primitiven Einheitszelle gleich dem Volumen der Wigner Seitz Zelle (WSZ) :

$$(1.1.1) \quad V_{WSZ} := \bar{a}_1 * (\bar{a}_2 \times \bar{a}_3)$$

Für ein kubisch flächenzentriertes Gitter (Au) mit der Gitterkonstanten a ist $V_{WSZ} = a^3/4$.

Die Gittervektoren im Ortsraum werden mit $\bar{R}_n$ oder auch mit $\bar{R} \in G_3$ bezeichnet. Sie seien auf den Makroblock (M) mit dem Volumen

$$(1.1.2) \quad V_M = N * V_{WSZ}, \quad N = N_1 * N_2 * N_3$$

beschränkt, der durch $N_i * \bar{a}_i$, $i=1,2,3$ aufgespannt wird. Die Born - von Karmannschen Randbedingungen

$$(1.1.3) \quad f(\bar{r} + N_i \bar{a}_i) = f(\bar{r}), \quad i=1,2,3$$

liefern im quasikontinuierlichen Grenzfall $N_i \rightarrow \infty$:

$$(1.1.4) \quad (1/V_M) \sum_{\bar{k} \in BZ} (...) \longrightarrow \int_{BZ} (...) d^3k$$

Dabei bezeichne BZ die Brillouin Zone, $\bar{k}$ sei stets ein Vektor aus der BZ, $\bar{k}^1$ ein Gittervektor des reziproken Gitters.

Für die Oberfläche abweichende Bezeichnungen werden in Abschnitt 2.1 erläutert.

Blochfunktionen :

$$(1.1.5) \quad \langle n\bar{k} | \bar{r} \rangle := \psi_{n\bar{k}}(\bar{r}) := e^{i\bar{k}\bar{r}} u_{n\bar{k}}(\bar{r})$$

$$\text{mit } u_{n\bar{k}}(\bar{r} + \bar{R}_n) = u_{n\bar{k}}(\bar{r})$$

werden auf die WSZ normiert :

$$(1.1.6) \quad \int_{WSZ} |\psi_{n\bar{k}}(\bar{r})|^2 d^3r = \int_{WSZ} |u_{n\bar{k}}(\bar{r})|^2 d^3r = 1$$

Lineare Operatoren seien mit $\hat{A}$ bezeichnet, Matrizen mit $\underline{A}$, die Matrixelemente linearer Operatoren bezüglich einer Hilbert-

raumbasis $\{|m\rangle\}$ in Dirac Notation mit

$$(1.1.7) \quad A_{mm'} := (\underline{A})_{mm'} := A(m, m') := \langle m | \hat{A} | m' \rangle$$

Wenn $|m\rangle$ eine Blochfunktion $|n\bar{k}\rangle$ ist, dann seien die Matrixelemente über dem Makroblock gebildet :

$$(1.1.8) \quad \langle n\bar{k} | \hat{A} | n'\bar{k}' \rangle := (1/N) \sum_{\underline{M}} \psi_{n\bar{k}}^*(\bar{r}) \hat{A} \psi_{n'\bar{k}'}(\bar{r}) d^3r$$

Die Paulimatrizen werden in folgender Darstellung verwandt :

$$(1.1.9) \quad \underline{\underline{\sigma}}^T := (\underline{\underline{\sigma}}_x, \underline{\underline{\sigma}}_y, \underline{\underline{\sigma}}_z)^T$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_x := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma}}_y := \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \quad \underline{\underline{\sigma}}_z := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix}$$

Die Paulispinoren sind :

$$(1.1.10) \quad \chi_{(+1/2)} := \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{(-1/2)} := \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

Als Hamiltonoperator wird der folgende Diracoperator verwandt :

$$(1.1.11) \quad \hat{H} := c \underline{\underline{\alpha}} \hat{\underline{\underline{p}}} + \hat{\underline{\underline{\beta}}} mc^2 + V(\bar{r})$$

mit einem lokalen, gitterperiodischen Potential $V(\bar{r})$:

$$(1.1.12) \quad V(\bar{r} + \bar{R}_n) = V(\bar{r}) \quad \text{und}$$

$$(1.1.13) \quad \underline{\underline{\alpha}} := \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} * \underline{\underline{\sigma}}, \quad \underline{\underline{\beta}} := \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} * \underline{\underline{1}}.$$

Die bei Cu benutzte Gitterkonstante ist : 6.8165 a_0 ,

der Radius der "Muffin Tin" Kugel beträgt : 2.410 a_0 .

Die bei Au benutzte Gitterkonstante ist : 7.6813 a_0 ,

der Radius der "Muffin Tin" Kugel beträgt : 2.5857 a_0 .

2. Das komplexe RMAPW Verfahren

Das „Modified Augmented Plane Wave“ (MAPW) Verfahren geht zurück auf H.Bross (1964). Im Gegensatz zur APW Methode sind die Wellenfunktionen überall stetig differenzierbar, daher treten in der Schrödinger Gleichung äquivalenten Variationsausdruck keine Oberflächenintegrale über die MT Kugel auf.

Die Verallgemeinerung von MAPW auf beliebige, d.h. winkelabhängige Potentiale erfolgte von H.Bross (1968).

Die „neue“ Version von MAPW – H.Bross/G.Bohn/G.Meister/W.Schubö/H.Stöhr (1970) – darf man mit Recht als das erste linearisierte APW Verfahren bezeichnen. Hier werden die Stetigkeitsbedingungen als explizite Nebenbedingungen mittels Lagrange Parametern dem Variationsausdruck addiert und in daraus folgenden verallgemeinerten Eigenwertsystem numerisch eliminiert.

Alle anderen dem Autor bekannten linearen Methoden der Bandstruktur Rechnung gehen auf die Arbeit von O.K.Andersen (1975) zurück, sollen hier jedoch nicht tiefer diskutiert werden (Interessierte seien wiederum verwiesen auf D.D.Koelling (1981) und Zitate dort).

Die relativistische MAPW Methode, im folgenden mit RMAPW bezeichnet, geht auf I.Hofmann (1968) und H.Bross/I.Hofmann (1969) zurück. Dabei tritt an die Stelle des Schrödinger Operators der Dirac Operator.

Waren die bisherigen Verfahren Modelle für den elektronischen Zustand im dreidimensional unendlichen Festkörper mit periodischen Randbedingungen, so interessiert man sich in jüngerer Zeit auch für Oberflächen (z.B. Halbraum). Ein Weg zur Behandlung der Eigenschaften von Festkörperoberflächen ist der Weg über die komplexe Bandstruktur:

zu nennen wären hier: W.Kohn (1959), V.Heine (1963), P.M.Marcus/D.W.Jepsen (1968), H.Bross(1977).

Auf andere interessante Wege, so z.B. den Streuformalismus nach J.P.Pendry (1976) soll hier nur am Rande hingewiesen werden.

Der Zugang zur komplexen Bandstruktur mittels MAPW und erste Rechnungen an Al stammen von H.Bross (1976), an Cu von M.E.Betz (1976). Die Verallgemeinerung auf den relativistischen Fall, d.h. das komplexe RMAPW Verfahren, lieferte G.Wachutka (1978).

Dieses komplexe RMAPW Verfahren hat nun der Autor programmiert

und damit zunächst eine Überraschung erlebt.

Eine Testrechnung am wohlbekannten Kupfer mit dem MT Potential von G.A.Burdick (1963) (und 10-facher Lichtgeschwindigkeit zur Simulation des nichtrelativistischen Grenzfalles, im folgenden mit RMAPW_∞ bezeichnet) ergab z.B. bei 64 ebenen Wellen und 3 Radialfunktionen pro Drehimpuls als Ansatzfunktionen einen Energieunterschied von 70 mRy im Bereich der besetzten d-Bänder, verglichen mit G.A.Burdicks APW Rechnung. Darüberhinaus wurde eine schlechte Konvergenz bezüglich der Ansatzfunktionen festgestellt.

Umfangreiche und langwierige Testrechnungen zeigten einerseits die Richtigkeit des Verfahrens, wiesen andererseits aber nach, daß die langsame Konvergenz von der Forderung nach stetiger Differenzierbarkeit herrührte, oder allgemeiner ausgedrückt: kleinerer Testfunktionenraum führt zu langsamerer Konvergenz.

Bei L.G.Ferreira/J.R.Perreira/D.Lida/A.Agostinho (1974) findet sich, wie der Autor leider erst später feststellte, für den nichtrelativistischen Fall die nämliche Betrachtung.

Man kann nun die numerisch problematische Differenzierbarkeitsforderung von RMAPW abschwächen:

Seien $\Omega = \text{WSZ}$, $\partial\Omega = \text{Oberfläche der MT Kugel}$, $\Omega = \overline{\Omega} \setminus \partial\Omega$, dann gilt Stromerhaltung in $\overline{\Omega}$, wenn der Strom in Ω punktweise existiert und der Gauss'sche Satz in $\overline{\Omega}$ auf den Strom anwendbar ist; dafür ist hinreichend (siehe z.B. F.John (1978), S.64), wenn der Strom aus $C^1(\Omega) \cup C^0(\overline{\Omega})$ ist.

Das heißt jetzt, hinreichend für Stromerhaltung ist als Testfunktionenraum für die Wellenfunktionen im nichtrelativistischen Fall $C^2(\Omega) \cup C^1(\overline{\Omega})$ und im relativistischen Fall $C^1(\Omega) \cup C^0(\overline{\Omega})$.

Ein neues RMAPW Verfahren, bei dem die Wellenfunktionen auf $\partial\Omega$ jetzt nur noch stetig, nicht mehr stetig differenzierbar, gemacht wurden, brachte den gewünschten Erfolg, nämlich schnellere Konvergenz durch größeren Testfunktionenraum. Mit dem obigen Kupfer Beispiel waren die Differenzen zu den G.A.Burdick'schen Energieeigenwerten unterhalb der Fermienergie überall kleiner gleich 5 mRy und damit innerhalb der angestrebten Genauigkeit - siehe Tabelle 1, S.13. Der Vergleich mit der relativistischen RAPW Rechnung an Gold von N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971) fiel noch günstiger aus - siehe Tabelle 2,

S.14.

Als Nachteil nimmt man dafür in Kauf, daß die Fourierkoeffizienten der Wellenfunktionen $\langle \bar{p} | n \bar{k} \rangle$ für große $\bar{p}$ nur noch mit $1/p^3$ und nicht mehr wie bei MAPW mit $1/p^4$ oder besser abfallen (H.Roth-Seefried/H.Bross (1977)). Immer noch ist RMAPW hier aber günstiger als APW oder RAPW, die wegen einer leichten Unstetigkeit der Wellenfunktionen nur einen Abfall wie $1/p^2$ liefern.

Tabelle 1 : Energieeigenwerte in mRy bei Kupfer ($E_F = -384$)

APW : G.A.Burdick (1963)

1 : RMAPW $_{\infty}$ (nicht relativ. Näherung) , 2 : RMAPW Γ :

APW : -1043 -640 -582 1332 1421 1695

1 : -1043 -639 -579 1345 1480 1717

2 : -1068 -659 -594 1345 1446 1708
-646 1471 1713

X :

APW : -776 -739 -540 -527 -235 152 601 976 1103

1 : -775 -738 -536 -522 -231 159 606 986 1113

2 : -788 -751 -555 -543 -245 125 582 977 1073
-533 597

W :

APW : -723 -671 -585 -527 105 245 273 1733 1770

1 : -720 -668 -581 -522 110 250 282 1744 1787

2 : -733 -686 -597 -539 89 234 237 1737 1767
-679 99

L :

APW : -775 -642 -538 -429 -94 1191 -- 1502

1 : -774 -643 -534 -426 -88 1197 1263 1512

2 : -790 -665 -554 -438 -123 1196 1231 1502
-651 -547 1251 1507

K , U :

APW (K) : -734 -711 -612 -572 -543 -33 59 186 749 1070 1754

APW (U) : -739 -711 -612 -572 -543 -35 59 206 749 1070 1754

1 : -733 -708 -609 -568 -537 -29 65 213 762 1079 1770

2 : -746 -722 -624 -585 -553 -45 45 177 744 1060 1751

Tabelle 2 : Energieeigenwerte in mRy bei Gold ($E_F = 530$)

1 : RAPW , N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971)
 2 : RMAPW

Γ :

1 : -164 115 211 288 1676 1856
 2 : -164 110 208 285 1673 1855 1945

X :

1 : -13 15 327 339 418 638 956 1257 1361
 2 : -14 16 326 341 419 639 957 1257 1361 1767

W :

1 : 54 100 155 273 375 896 963 1062 1213
 2 : 54 99 155 272 375 897 963 1062 1213

L :

1 : -10 103 196 324 376 477 751 1592 1778
 2 : -10 103 196 324 377 478 754 1591 1778 1898

K , U :

1 : 29 71 226 282 358 828 891 1070 1496
 2 : 28 70 226 282 357 829 891 1070 1496 1834

2.1 Ansatzfunktionen für Variationsverfahren

Große Teile des Inhalts dieses wie des nächsten Abschnitts finden sich ausführlich bei I.Hofmann (1968), H.Bross/I.Hofmann (1969) und G.Wachutka (1978).

Hier sollen einerseits nur die Definitionen, Ansätze und die schließlichen Gleichungssysteme in der vom Autor verwendeten Nomenklatur als Bezugs- und Ausgangspunkt für spätere Überlegungen dargestellt werden. Zum andern sollen einige in obiger Literatur nicht behandelte Fragen, so z.B. die Lösung des Radial DGL. Systems, ausgeführt werden.

Sei $\mathcal{G} := \bigcup_{\bar{R}} \mathcal{G}_{\bar{R}} \subset \mathbb{R}^3$ eine andere Schreibweise für den Makroblock

und $\mathcal{G}_{\bar{R}}$ das Grundgebiet um das Atom am Gitterplatz $\bar{R} \in G_3$:
 $\mathcal{G}_{\bar{R}} := \mathcal{F}_{\bar{R}} + [0, a_{31}] * \bar{e}_z$ mit der 2 dim. WSZ $\mathcal{F}_{\bar{R}}$ für die Behandlung der Oberfläche, bzw. $\mathcal{G}_{\bar{R}} :=$ 3 dim. WSZ für die Behandlung des 3 dim. unendlich ausgedehnten Kristalls („bulk“).

Dieses Grundgebiet $\mathcal{G}_{\bar{R}}$ wird nun noch unterteilt in das Innere der MT Kugel, die Oberfläche der MT Kugel und den Rest, also:

$$(2.1.1) \quad \mathcal{G}_{\bar{R}} := \mathcal{G}_{\bar{R}}^I + \partial \mathcal{G}_{\bar{R}}^I + \mathcal{G}_{\bar{R}}^{II}$$

$$\text{mit } \mathcal{G}_{\bar{R}}^I := K(\bar{R}, r_0) \text{ und } \mathcal{G}_{\bar{R}}^I \text{ offen,}$$

$$\partial \mathcal{G}_{\bar{R}}^I := \partial K(\bar{R}, r_0) \text{ und}$$

$$\mathcal{G}_{\bar{R}}^{II} := \mathcal{G}_{\bar{R}} \setminus \mathcal{G}_{\bar{R}}^I \setminus \partial \mathcal{G}_{\bar{R}}^I = \mathcal{G}_{\bar{R}} \setminus \overline{\mathcal{G}_{\bar{R}}^I}.$$

Das ist die übliche Gebietsunterteilung, die den Coulombsingularitäten bei $\bar{R}$ Rechnung trägt.

Sei nun $\bar{k} \in BZ^c$ im Fall der Oberfläche, bzw. $\bar{k} \in BZ$ beim „bulk“, dann sind die verwendeten Viererspinoren definiert als Elemente der Menge

$$(2.1.2) \quad v_{\bar{k}} := \left\{ f: \mathcal{G} \rightarrow \mathbb{C}^4 \mid f \in C^1\left(\mathcal{G} \setminus \bigcup_{\bar{R}} \partial \mathcal{G}_{\bar{R}}^I, \mathbb{C}^4\right) \cup \right. \\ \left. \cup C^0\left(\bigcup_{\bar{R}} \partial \mathcal{G}_{\bar{R}}^I, \mathbb{C}^4\right) \text{ und } \right. \\ \left. f(\bar{r} + \bar{R}) = e^{i\bar{k}\bar{R}} f(\bar{r}) \text{ für alle } \bar{r} \in \mathcal{G}, \bar{R} \in G_3 \right\}.$$

Im Fall der Oberfläche ist der Hamiltonoperator nicht mehr hermitesch wie beim „bulk“; das übliche Variationsprinzip von B.Swirls (1935)

$\langle \varphi | \hat{H} - E^* \hat{1} | \varphi \rangle = \text{stationär!} \iff (\hat{H} - E^* \hat{1}) | \varphi \rangle = 0$ ist daher für einen biorthogonalen Satz von Funktionen zu verallgemeinern - siehe G. Wachutka (1978) :

Mit

$$(2.1.3) \quad \langle \chi | \varphi \rangle := (1/N) \int \chi^*(\vec{r}) \varphi(\vec{r}) d^3r \text{ für } \forall \varphi \in V_K, \forall \chi \in V_K^*$$

$$\text{und } I : V_K^* \times V_K \rightarrow \mathbb{C}, I(\chi, \varphi) := \langle \chi | \hat{H} - E^* \hat{1} | \varphi \rangle$$

gilt :

$$(2.1.5) \quad \delta I = 0 \iff (\hat{H} - E^* \hat{1}) | \varphi \rangle = 0, (\hat{H} - E^* \hat{1}) | \chi \rangle = 0$$

Obwohl $\langle \chi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \hat{H} \chi | \varphi \rangle$ ist, liegt kein hermitesches Problem vor, solange $V_K^* \neq V_K$, d.h. solange man die Oberfläche betrachtet.

Die RMAPW Ansatzfunktionen als Viererspinoren im Sinne von (2.1.2) haben die folgende Gestalt :

(2.1.6)

$$\begin{aligned} \varphi(\vec{k}, \vec{r}) := & (1/V_{WSZ})^{1/2} \sum_{\substack{j=1, N \\ s=\pm 1/2}} v(\vec{k}, \vec{k}^j, s') e^{i\vec{k}^j \cdot \vec{r}} \left[\frac{(E^{j'} + mc^2)}{\hbar c(\vec{k}^j)} \chi(s') \right] + \\ & + \Theta(r_0 - r) (1/V_{WSZ})^{1/2} \sum_{\substack{u' \in \mathcal{K} \\ |u'| \leq |u| - 1/2}} \left\{ A(u', t', n') \left[g_{u'n'}(r) \chi_{u'}^{t'}(\vec{r}^0) \right] - \right. \\ & - \sum_{\substack{j=1, N \\ s=\pm 1/2}} v(\vec{k}, \vec{k}^j, s') 4\pi i^{1'+2} (t' - s') C(1', 1/2, j(u'), t' - s', s') \widetilde{Y}_{1', s-t'}(\vec{k}^j) * \\ & \left. * \left[\frac{(E^{j'} + mc^2)}{\hbar c(\vec{k}^j)} \widetilde{j}_{1'}(\vec{k}^j, r) \chi_{u'}^{t'}(\vec{r}^0) \right] - \right. \\ & \left. * \left[\frac{(E^{j'} + mc^2)}{\hbar c(\vec{k}^j)} \widetilde{j}_{1'}(\vec{k}^j, r) \chi_{-u'}^{t'}(\vec{r}^0) \right] \right\} \end{aligned}$$

und

(2.1.7)

$$\begin{aligned} \chi^*(\vec{k}, \vec{r}) := & (1/V_{WSZ})^{1/2} \sum_{\substack{j=1, N \\ s=\pm 1/2}} w^*(\vec{k}, \vec{k}^j, s) (e^{i\vec{k}^j \cdot \vec{r}})^* \left[\frac{(E^{j*} + mc^2)}{\hbar c(\vec{k}^j)} \chi(s) \right]^* + \\ & + \Theta(r_0 - r) (1/V_{WSZ}) \sum_{\substack{u \in \mathcal{K} \\ |u| \leq |u| - 1/2}} \left\{ B^*(u, t', n) \left[g_{un}(r) \chi_u^{t'}(\vec{r}^0) \right]^* - \right. \\ & - \sum_{\substack{j=1, N \\ s=\pm 1/2}} w^*(\vec{k}, \vec{k}^j, s) 4\pi (-i)^{1+2} (t' - s) C(1, 1/2, j(u), t' - s, s) \widetilde{Y}_{1, s-t'}^*(\vec{k}^j) * \end{aligned}$$

$$* \left[(E_j^* + mc^2) \tilde{j}_1(k_j^* r) \chi_{\mu}^{\pm}(\vec{r}^0) \right. \\ \left. \mp i \hbar c (k_j^*)^{1/2} \text{sign}(\mu) \tilde{j}_1(k_j^* r) \chi_{-\mu}^{\pm}(\vec{r}^0) \right]^+$$

Das bedarf nun einiger Erläuterungen:

$\{\vec{k}^j\}$ mit $j=1, N$ ist eine Menge dreidimensionaler reziproker Gittervektoren, $\vec{k}^j := \vec{k} + \vec{k}^j$,

$$(2.1.8) \quad E_j := ((\hbar c \vec{k}^j)^2 + (mc^2)^2)^{1/2},$$

die Projektion auf Zustände positiver Energie erfolgt mit der Wahl $\text{Re}(E_j) > 0$ (unter der Annahme, daß $\text{Im}(k_1)$ nicht zu groß wird).

$$(2.1.9) \quad \chi_{\mu}^{\pm}(\vec{r}^0) := \sum_{s=\pm 1/2} C(1, 1/2, j, \mu-s, s) Y_{1, \mu-s}(\vec{r}^0) \chi(s)$$

sind die Kugelspinoren mit den Spin Clebsch-Gordon Koeffizienten $C(1, 1/2, j, \mu-s, s)$ - siehe M.E. Rose (1961), S. 26 -,

$\mu \in \mathcal{K} := \{-4, -3, -2, -1, +1, +2, +3\}$ ist mit dem Bahndrehimpuls $l=l(\mu)$ und $\bar{l}=l(-\mu)$ und dem Gesamtdrehimpuls $j=j(\mu)$ verknüpft über:

$$(2.1.10) \quad l := \begin{cases} \mu & \text{für } \mu > 0 \\ -\mu-1 & \text{für } \mu < 0 \end{cases}, \quad \bar{l} := \begin{cases} \mu-1 & \text{für } \mu > 0 \\ -\mu & \text{für } \mu < 0 \end{cases},$$

und $j := l - (1/2) \text{sign}(\mu)$. Überall wo eine Verwechslung mit j aus $\vec{k}^j$ auftreten könnte, wird $j(\mu)$ geschrieben. Ist $\mu \in \mathcal{K}$, so durchläuft l alle Werte aus $\{0, 1, 2, 3\}$.

Weiter werden die Funktionen

$$(2.1.11) \quad \tilde{Y}_{1,m}(\vec{k}) := k^l * Y_{1,m}(\vec{k}^0) \text{ mit } k := (\vec{k}\vec{k})^{1/2} \text{ und} \\ \arg(k) \in [0, \pi), \quad \vec{k}^0 := \vec{k}/k, \text{ sowie}$$

$$(2.1.12)$$

$$\tilde{j}_1(kr) := (1/k)^l j_1(kr) \text{ mit } r := |\vec{r}| \text{ und } \vec{r}^0 := (\vec{r}/r)$$

eingeführt, die sich für komplexe $\vec{k}$ analytisch fortsetzen lassen (im Gegensatz zu $Y_{1,m}(\vec{k}^0)$, das aber stets im Produkt mit $j_1(kr)$ auftritt. Also gilt:

$$(2.1.13) \quad j_1(kr) Y_{1,m}(\vec{k}^0) = \tilde{j}_1(kr) \tilde{Y}_{1,m}(\vec{k})$$

Die Funktionen $g_{\mu n}(r)$ und $f_{\mu n}(r)$ sind die Radiallösungen der radialen Diracgleichung im Bereich $\mathfrak{J}_0^I$.

Sie erfüllen das DGL-System:

(2.1.14)

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} g_{\kappa n}(r) \\ f_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -(\kappa+1)/r, & (W_{\kappa n} - V(r) + mc^2)/\hbar c \\ -(W_{\kappa n} - V(r) - mc^2)/\hbar c, & (\kappa-1)/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} g_{\kappa n}(r) \\ f_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}$$

mit der Randbedingung: $rg_{\kappa n}(r)$ und $rf_{\kappa n}(r)$ regulär bei $r=0$. Dabei ist $W_{\kappa n} := E_{\kappa n} + mc^2$ und die $E_{\kappa n}$ sind zunächst offene Energieparameter, über deren Wahl nach Opportunitätsgesichtspunkten entschieden wird: Für fixiertes κ sollen die $E_{\kappa n}$ den interessierenden Energiebereich gut abdecken, denn je näher schon die Testfunktionen an den wahren Lösungen liegen, desto schnellere Konvergenz liefert das Variationsverfahren. Tut man des Guten zuviel, d.h. wählt man die $E_{\kappa n}$ zu nahe beieinander, so sind die Radiallösungen fast linear abhängig, und man läuft im Eliminationsverfahren und / oder im Eigenwertverfahren in eine Singularität, die sich an einer schlechten Konditionierung der Matrizen zeigt, gegebenenfalls auch im Auftauchen von Scheinlösungen (Geistern).

RMAPW ist in dieser Hinsicht wegen der höheren Dimensionen und der doppelten Zahl von Radialfunktionen viel problematischer zu handhaben als MAPW.

Tabelle 3 zeigt die verwandten $E_{\kappa n}$ für Kupfer und Gold.

Tabelle 3 : $E_{\kappa n}$ in Ry für Kupfer und Gold

(Cu):	1=0	$\kappa = -1$	:	-8.70648	-0.8	1.4	
	1=1	$\kappa = -2$	:	-5.49900	-0.3	2.8	
		$\kappa = +1$	:	-5.68942	-0.3	2.8	
	1=2	$\kappa = -3$ und $\kappa = +2$	:	-0.68	0.0	1.6	
	1=3	$\kappa = -4$ und $\kappa = +3$	:	0.4	3.6		
(Au):	1=0	$\kappa = -1$	:	-7.42373	-0.2	1.6	
	1=1	$\kappa = -2$	:	-3.42443	-0.2	1.4	
		$\kappa = +1$	:	-4.71262	-0.2	1.4	
	1=2	$\kappa = -3$ und $\kappa = +2$	:	0.1	0.9	1.8	
	1=3	$\kappa = -4$	:	-5.79066	0.5	3.2	
		$\kappa = +3$	:	-6.08793	0.5	3.2	

Numerisch bearbeitet wurde jedoch nicht das obige DGL-System, sondern das folgende äquivalente und numerisch stabilere Problem:

(2.1.15)

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} G_{\kappa n}(r) \\ cF_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -\kappa/r, & (E_{\kappa n} - V(r) + 2mc^2)/(\hbar c^2) \\ (V(r) - E_{\kappa n})/\hbar, & \kappa/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} G_{\kappa n}(r) \\ cF_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}$$

mit $G_{\kappa n}(r) := rg_{\kappa n}(r)$, $F_{\kappa n}(r) := rf_{\kappa n}(r)$ und $G_{\kappa n}(r)$ und $F_{\kappa n}(r)$ regulär bei $r=0$.

Gelöst wurde das System mit einem vom Autor programmierten sehr schnellen Runge-Kutta Verfahren 5.Ordnung von E.Fehlberg (1969), mit zum Ursprung hin exponentiell dichter werdenden Stützstellen (wodurch ein Anwachsen der lokalen Lipschitzkonstanten zum Ursprung hin vermieden wird).

Die Anfangswerte werden aus einer Potenzreihenentwicklung um den Ursprung berechnet:

$$\begin{aligned} (2.1.16) \quad G(r) &= r^{\xi}(\alpha_0 + \alpha_1 r + \alpha_2 r^2) \\ F(r) &= r^{\xi}(\beta_0 + \beta_1 r + \beta_2 r^2) \\ V(r) &= \xi_{11} r^{-1} + \xi_{12} + \xi_{13} r + \xi_{14} r^2 \end{aligned}$$

Die am Ursprung reguläre Lösung wählt man aus mit:

$$(2.1.17) \quad \xi = +(\kappa^2 - (\xi_{11}/\hbar c)^2)^{1/2},$$

daraus ergeben sich dann für $\alpha_0, \alpha_1, \alpha_2, \beta_0, \beta_1$ und β_2 längliche Ausdrücke.

Für den "empty lattice" Test, d.h. für $V(\vec{r})=0$, $\vec{r} \in \mathcal{G}_0^I$ empfiehlt sich als numerisch stabil wiederum ein anderes, äquivalentes DGL-System:

(2.1.18)

$$\frac{d}{dr} \begin{bmatrix} \tilde{G}_{\kappa n}(r) \\ c\tilde{F}_{\kappa n}(r) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} (-\kappa-1)/r, & (E_{\kappa n} - V(r) + 2mc^2)/(\hbar c^2) * r^{1-\bar{1}} \\ (V(r) - E_{\kappa n})/\hbar * r^{1-\bar{1}}, & (\kappa-1)/r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \tilde{G}_{\kappa n}(r) \\ c\tilde{F}_{\kappa n}(r) \end{bmatrix}$$

mit $\tilde{G}_{\kappa n}(r) := r^{1-\bar{1}} g_{\kappa n}(r)$ und $\tilde{F}_{\kappa n}(r) := r^{1-\bar{1}} f_{\kappa n}(r)$

sowie eine Potenzreihenentwicklung um den Ursprung mit:

$$\begin{aligned} (2.1.19) \quad G(r) &= r^{\xi_1}(\alpha_0 + \alpha_1 r + \alpha_2 r^2) \\ F(r) &= r^{\xi_2}(\beta_0 + \beta_1 r + \beta_2 r^2) \end{aligned}$$

Für Leser, die mit dem MAPW Formalismus nicht vertraut sind, sei anhand der Entwicklung (P.M.Morse/H.Feshbach (1953), S.1466)

$$(2.1.20) \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0, \infty} i^l j_l(kr) Y_{1,m}^*(\vec{k}^0) Y_{1,m}(\vec{r}^0)$$

bzw. für $k^2 \notin (-\infty, 0)$ ins Komplexe fortgesetzt zu

$$(2.1.21) \quad e^{i\vec{k}\vec{r}} = 4\pi \sum_{\substack{l=0,\infty \\ l \leq l}} i^l \tilde{j}_l(kr) \tilde{Y}_{l,m}^*(\vec{k}) Y_{l,m}(\vec{r}^0)$$

kurz auf den interessantesten Punkt der MAPW Ansatzfunktionen hingewiesen. Setzt man für den ebene Wellen Anteil in $\mathcal{Y}(\vec{k}, \vec{r})$ bzw. $\mathcal{X}^+(\vec{k}, \vec{r})$ die obige Drehimpulsentwicklung ein, so sieht man, daß alle l Komponenten mit $l > l_{\max}(\mathcal{H})$, hier speziell $l_{\max}=3$, in $\mathcal{Y}_0^{-I}$ und $\mathcal{Y}_0^{-II}$ identisch sind, also die Stetigkeitsforderung auf $\mathcal{Y}_0^{-I}$ automatisch erfüllen. Für die l Komponenten mit $0 \leq l \leq l_{\max}$, bzw. $\kappa \in \mathcal{H}$ muß man die Stetigkeitsforderung auf $\mathcal{Y}_0^{-I}$ explizit erfüllen, was auf die folgenden Zwangsbedingungen für die unbekannten Entwicklungskoeffizienten von $\mathcal{Y}(\vec{k}, \vec{r})$, nämlich $v(\vec{k}, \vec{k}^j, s')$ und $A(\kappa', \ell', n')$, führt.

Für $\forall \kappa' \in \mathcal{H}$, $|\ell'| \leq |\kappa'| - 1/2$ muß gelten:

$$(2.1.22) \quad \sum_{\kappa'=1, N(\kappa')} g_{\kappa', n'}(r_0) A(\kappa', \ell', n') = \\ = 4\pi \sum_{\substack{j'=1, N \\ s'=1/2}} i^{l'+2} (\ell' - s') C(l', 1/2, j'(\kappa'), \ell' - s', s')^* \\ * (E^{j' + mc^2}) \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r_0) \tilde{Y}_{l', s' - \ell'}(\vec{k}^j) v(\vec{k}, \vec{k}^j, s')$$

(2.1.23)

$$\sum_{\kappa'=1, N(\kappa')} f_{\kappa', n'}(r_0) A(\kappa', \ell', n') = \\ = 4\pi \sum_{\substack{j'=1, N \\ s'=1/2}} i^{l'+2} (\ell' - s') C(l', 1/2, j'(\kappa'), \ell' - s', s')^* \hbar c \operatorname{sign}(\kappa')^* \\ * (k^{j'})^{l'+1-\bar{l}'} \tilde{j}_{l'}(k^{j'} r_0) \tilde{Y}_{l', s' - \ell'}(\vec{k}^j) v(\vec{k}, \vec{k}^j, s')$$

Analoge Gleichungen gelten für die Entwicklungskoeffizienten $B^*(\kappa, \ell, n)$ und $w^*(\vec{k}, \vec{k}^j, s)$ von $\mathcal{X}^+(\vec{k}, \vec{r})$.

2.2 Matricelemente

Das vollständige RMAPW Funktional $\tilde{I}$ entsteht nun, indem man die Entwicklungen für die Viererspinoren $|\mathcal{Y}\rangle$, $\langle\mathcal{X}|$ in das Energiefunktional I einsetzt, die erste Gruppe der Stetigkeitsgleichungen für $|\mathcal{Y}\rangle$ (2.1.22) mit den Lagrange Parametern $\lambda(\nu'=1, \mu', \epsilon')$ multipliziert und zum Energiefunktional addiert, ebenso die zweite Gruppe der Stetigkeitsgleichungen für $|\mathcal{Y}\rangle$ (2.1.23) mit $\lambda(\nu'=2, \mu', \epsilon')$ und analog die Stetigkeitsgleichungen für $\langle\mathcal{X}|$ mit $\lambda^*(\nu, \mu, \epsilon)$.

Das so entstandene RMAPW Funktional $\tilde{I}$ wird nun auf die übliche Weise stationär gemacht, d.h. die RMAPW Gleichungen für die unbekannten Entwicklungskoeffizienten $v(\bar{k}, \bar{K}^J, s')$, $A(\mu', \epsilon', n')$ und die unbekannten Lagrange Parameter $\lambda(\nu', \mu', \epsilon')$ folgen aus:

$$\begin{aligned} (2.2.1) \quad \partial \tilde{I} / \partial w^*(\bar{k}, \bar{K}^J, s) &= 0 \\ \partial \tilde{I} / \partial B^*(\mu, \epsilon, n) &= 0 \\ \partial \tilde{I} / \partial \lambda^*(\nu, \mu, \epsilon) &= 0 \end{aligned}$$

Diese RMAPW Gleichungen bilden ein verallgemeinertes, nicht-hermitesches Eigenwertproblem mit $E(\bar{k})$ als i.A. komplexem Energieeigenwert und $(\bar{v}^T, \bar{A}^T, \bar{\lambda}^T)^T$ als Rechtseigenvektor:

$$(2.2.2) \quad \begin{bmatrix} \underline{HPW} & \underline{HNS2} & \underline{CP2} \\ \underline{HNS1} & \underline{HMT} & \underline{CM2} \\ \underline{CP1} & \underline{CM1} & \underline{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{v} \\ \bar{A} \\ \bar{\lambda} \end{bmatrix} = E(\bar{k}) \begin{bmatrix} \underline{SPW} & \underline{0} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{SMT} & \underline{0} \\ \underline{0} & \underline{0} & \underline{0} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \bar{v} \\ \bar{A} \\ \bar{\lambda} \end{bmatrix}$$

oder kurz $\underline{H}\bar{x} = E(\bar{k})\underline{S}\bar{x}$.

Die physikalisch sinnvollen Lösungen mit reellem $E(\bar{k})$ definieren die „komplexe Bandstruktur“. Für die Behandlung von reinen „bulk“ Zuständen, d.h. $\text{Im}(k_{\perp})=0$, ist das Eigenwertsystem wieder hermitesch, $E(\bar{k})$ immer reell („reelle Bandstruktur“) und die Rechtseigenvektoren fallen mit den Linkseigenvektoren zusammen.

Dabei haben die einzelnen Untermatrizen die folgende Gestalt:

$$\begin{aligned} (2.2.3) \quad \text{SPW}(js, j's') &:= \delta_{jj'} \delta_{ss'} (2E^J)(E^J + mc^2) - \\ &- 4\pi \sum_{\mathbf{k} \in \mathcal{H}} D^{\mathbf{k}}(\mathbf{k}^J, s, \bar{\mathbf{k}}^J, s') * \\ &* \left[(E^J + mc^2)(E^{J'} + mc^2) (4\pi/V_{WSZ}) \int_0^{\tau_0} \tilde{j}_1(k^J r) \tilde{j}_1(k^{J'} r) r^2 dr + \right. \\ &\left. + \hbar^2 c^2 (k^J k^{J'})^{1+1-\bar{1}} (4\pi/V_{WSZ}) \int_0^{\tau_0} \tilde{j}_1(k^J r) \tilde{j}_1(k^{J'} r) r^2 dr \right] \end{aligned}$$

$$(2.2.4) \quad D^{\mu}(\bar{k}^j, s, \bar{k}^{j'}, s') := \sum_{|\mu| \leq |\mu| - 1/2} (-i)^{2(\mu-s)} (i)^{2(\mu-s')} * \\ * C(1, 1/2, j(\mu), \mu-s, s) C(1, 1/2, j(\mu), \mu-s', s') * \\ * \widetilde{Y}_{1, s-\mu}(\bar{k}^j) \widetilde{Y}_{1, s'-\mu}(\bar{k}^{j'})$$

$$(2.2.5) \quad SMT(u_{\mu n}, u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} (1/V_{WSZ}) * \\ * \int_0^{r_0} (g_{\mu n}(r) g_{\mu' n'}(r) + f_{\mu n}(r) f_{\mu' n'}(r)) r^2 dr$$

$$(2.2.6)$$

$$HPW(j, s, j', s') := \delta_{jj'} \delta_{ss'} (E^j + E^{j'}) E^j (E^j + mc^2) + \\ + (1/V_{WSZ}) \int_{WSZ} V(\bar{r}) e^{i(\bar{k}^j - \bar{k}^{j'}) \bar{r}} d^3 r * \\ * (\delta_{ss'} (E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) + \hbar^2 c^2 \chi^*(s) (\underline{\underline{g}} \bar{k}^j) (\underline{\underline{g}} \bar{k}^{j'}) \chi(s')) - \\ - (16\pi/V_{WSZ}) \sum_{\mu \in \mathcal{M}} D^{\mu}(\bar{k}^j, s, \bar{k}^{j'}, s') * \\ * \{ (1/2) (E^j + E^{j'}) [(E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) \int_0^{r_0} \widetilde{j}_1(k^j r) \widetilde{j}_1(k^{j'} r) r^2 dr + \\ + \hbar^2 c^2 (k^j k^{j'})^{1+1-\bar{1}} \int_0^{r_0} \widetilde{j}_1(k^j r) \widetilde{j}_1(k^{j'} r) r^2 dr] + \\ + [(E^j + mc^2) (E^{j'} + mc^2) \int_0^{r_0} \widetilde{j}_1(k^j r) \widetilde{j}_1(k^{j'} r) V(r) r^2 dr + \\ + \hbar^2 c^2 (k^j k^{j'})^{1+1-\bar{1}} \int_0^{r_0} \widetilde{j}_1(k^j r) \widetilde{j}_1(k^{j'} r) V(r) r^2 dr] \}$$

$$(2.2.7) \quad HMT(u_{\mu n}, u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} (1/2) (E_{\mu n} + E_{\mu' n'}) * \\ * (1/V_{WSZ}) \int_0^{r_0} (g_{\mu n}(r) g_{\mu' n'}(r) + f_{\mu n}(r) f_{\mu' n'}(r)) r^2 dr$$

$$(2.2.8) \quad HNS1(u_{\mu n}, j's') := 0 \text{ im WMT Modell} \\ HNS2(j's, u'_{\mu' n'}) := 0 \text{ im WMT Modell}$$

$$(2.2.9) \quad CM1(\nu=1, u_{\mu}; u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} g_{\mu n}(r_0) \\ CM1(\nu=2, u_{\mu}; u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} f_{\mu n}(r_0)$$

$$(2.2.10) \quad CM2(u_{\mu n}; \nu'=1, u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} g_{\mu n}(r_0) \\ CM2(u_{\mu n}; \nu'=2, u'_{\mu' n'}) := \delta_{\mu \mu'} \delta_{\mu \mu'} f_{\mu n}(r_0)$$

$$\begin{aligned}
 (2.2.11) \quad CP1(\nu=1, \mathcal{U}_{\mu}; j's') &:= -4\pi(i)^{1+2(\mu-s')} C(1, 1/2, j(\mathcal{U}), \mu-s', s') * \\
 &\quad * \widetilde{Y}_{1, s'-\mu}(\bar{k}^j) (E^j + mc^2) \widetilde{j}_1(k^j r_0) \\
 CP1(\nu=2, \mathcal{U}_{\mu}; j's') &:= -4\pi(i)^{1+2(\mu-s')} C(1, 1/2, j(\mathcal{U}), \mu-s', s') * \\
 &\quad * \widetilde{Y}_{1, s'-\mu}(\bar{k}^j) \hbar c * \text{sign}(\mathcal{U}) (k^j)^{1+1-\bar{1}} \widetilde{j}_1(k^j r_0)
 \end{aligned}$$

(2.2.12)

$$\begin{aligned}
 CP2(j s; \nu=1, \mathcal{U}' \mu') &:= -4\pi(-i)^{1'+2(\mu'-s)} C(1', 1/2, j'(\mathcal{U}'), \mu'-s, s) * \\
 &\quad * \widetilde{Y}_{1', s-\mu'}(\bar{k}^j) (E^j + mc^2) \widetilde{j}_{1'}(k^j r_0) \\
 CP2(j s; \nu=2, \mathcal{U}' \mu') &:= -4\pi(-i)^{1'+2(\mu'-s)} C(1', 1/2, j'(\mathcal{U}'), \mu'-s, s) * \\
 &\quad * \widetilde{Y}_{1', s-\mu'}(\bar{k}^j) \hbar c * \text{sign}(\mathcal{U}) (k^j)^{1'+1-\bar{1}} \widetilde{j}_{1'}(k^j r_0) .
 \end{aligned}$$

2.3 Zeit- und Rauminversionssymmetrie

Bei der hohen Dimension dieses verallgemeinerten Eigenwertproblems drängt sich natürlich sofort die Frage auf, ob die Darstellung bezüglich der hier vorliegenden Zeit- und Rauminversionssymmetrie vielleicht reduzibel ist?

Der erste Teil der Antwort ist der Satz von H.A.Kramers (1930): Mit den Eigenschaften des weiter unten angegebenen Zeitinversionsoperators $\hat{T}$, nämlich $\hat{T}^2 = -\hat{I}$ und $\langle \hat{T}\psi | \hat{T}\psi \rangle = \langle \psi | \psi \rangle$ folgt sofort

$$\langle \hat{T}\psi | \psi \rangle = \langle \hat{T}\psi | \hat{T}^2\psi \rangle = -\langle \hat{T}\psi | \psi \rangle = 0,$$

d.h. $|\hat{T}\psi\rangle$ ist orthogonal zu $|\psi\rangle$, also sind alle Energieeigenwerte zumindest zweifach entartet (Kramers - Entartung).

Der zweite Teil der Antwort lautet:

Die Kramers - Entartung läßt sich im Fall der Diractheorie nicht ausreduzieren.

Der allgemeine Beweis bei gleichzeitigem Vorliegen einer räumlichen Punktgruppensymmetrie stammt von E.P.Wigner (1932), bzw. bei gleichzeitigem Vorliegen einer Raumgruppensymmetrie von C.Herring (1937), (siehe auch M.Tinkham (1964), S.146, S.297). Für den Fall der reellen Bandstruktur finden sich darüberhinaus in der Literatur zwei kurze Diskussionen der Irreduzibilität anhand der ROPW-Matrixelemente (P.Soven (1965)) und der RAPW-Matrixelemente (T.L.Loucks (1967), S.94).

Daß man nun die Zeit- und Rauminversionssymmetrie hier, wenn schon nicht zum Ausreduzieren, so doch aber auf andere Weise hilfreich einzusetzen vermag, soll im Folgenden dargestellt werden.

Sei

$$(2.3.1) \quad \mathcal{Y}'(\bar{r}', t) := \hat{P} \mathcal{Y}(\bar{r}, t) := \hat{\beta} \mathcal{Y}(\bar{r}, t) \text{ bei } \bar{r}' := -\bar{r}$$

und

$$(2.3.2) \quad \mathcal{Y}''(\bar{r}, t') := \hat{T} \mathcal{Y}(\bar{r}, t) := \hat{T}_0 \hat{K} \mathcal{Y}(\bar{r}, t)$$

mit

$$(2.3.3) \quad t' := -t, \quad \hat{T}_0 := -i\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3 = \hat{T}_0^+$$

und $\hat{K}$ der Operator der Komplexkonjugation, dann gilt:

$$(2.3.4) \quad [\hat{P}, \hat{T}_0] = 0, \quad [\hat{P}, \hat{K}] = 0, \quad [\hat{H}, \hat{P}\hat{T}] = 0$$

und

$$(2.3.5) \quad \hat{P} \circ \hat{K} : V_{\bar{K}} \rightarrow V_{\bar{K}}^*, \quad (-i)\hat{T}_0 : V_{\bar{K}}^* \rightarrow V_{\bar{K}}^*.$$

Also kann man die obige Variationsaufgabe auch alternativ formulieren:

$$(2.3.6) \quad \tilde{I} : V_{\bar{K}} * V_{\bar{K}} \rightarrow \mathbb{C}$$

$$\tilde{I}(\psi, \varphi) := \langle i\hat{P}\hat{T}\psi | (\hat{H} - E * \hat{1}) | \varphi \rangle =$$

$$= \langle \hat{P}\hat{K}\psi | i\hat{T}_0(\hat{H} - E * \hat{1}) | \varphi \rangle$$

für $\varphi, \psi \in V_{\bar{K}}$.

Wegen

$$(2.3.7) \quad \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{H} | \varphi \rangle = \langle \hat{H}\hat{P}\hat{K}\psi | \varphi \rangle \quad \text{und}$$

$$\langle \hat{P}\psi | \hat{P}\varphi \rangle = \langle \psi | \varphi \rangle, \quad \langle \hat{T}\psi | \hat{T}\varphi \rangle = \langle \varphi | \psi \rangle$$

und

$$(2.3.8) \quad \hat{T}'_0 := (-i)\hat{T}_0, \quad \hat{T}'_0{}^2 = -\hat{1},$$

$$-\hat{T}'_0 = \hat{T}'_0{}^{-1} = \hat{T}'_0{}^+, \quad [\hat{K}, \hat{T}'_0] = 0$$

folgt

$$(2.3.9) \quad \langle \hat{P}\hat{K}\psi | (\hat{T}'_0{}^{-1})\hat{H}\hat{T}'_0 | \varphi \rangle = \langle \hat{P}\hat{K}\psi | (\hat{T}_0{}^+) \hat{H} \hat{T}_0 | \varphi \rangle =$$

$$= \langle \hat{P}\hat{T}\psi | \hat{H}\hat{T}_0(\hat{P}\hat{K})^2 | \varphi \rangle = \langle \hat{P}\hat{T}\psi | \hat{H}(\hat{P}\hat{T}) | \hat{P}\hat{K}\varphi \rangle =$$

$$= \langle \hat{H}\hat{P}\hat{K}\varphi | \psi \rangle = \langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H} | \psi \rangle.$$

Mit

$$(2.3.10) \quad \hat{H}' := (\hat{T}'_0{}^{-1})\hat{H}, \quad \hat{1}' := (\hat{T}'_0{}^{-1})\hat{1}$$

folgt

$$(2.3.11) \quad \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{H}' | \varphi \rangle = \langle \hat{P}\hat{K}\psi | (\hat{T}'_0{}^{-1})\hat{H} | \varphi \rangle =$$

$$= -\langle \hat{P}\hat{K}\psi | (\hat{T}'_0{}^{-1})\hat{H}\hat{T}'_0\hat{T}'_0 | \varphi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\hat{T}'_0\psi | \hat{H} | \varphi \rangle =$$

$$= -\langle \hat{T}'_0\hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H} | \psi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{H}' | \psi \rangle.$$

Analog ist

$$(2.3.12) \quad \langle \hat{P}\hat{K}\psi | \hat{1}' | \varphi \rangle = -\langle \hat{P}\hat{K}\varphi | \hat{1}' | \psi \rangle.$$

Dabei waren $|\varphi\rangle, |\psi\rangle \in V_{\bar{K}}$, also $|\hat{P}\hat{K}\varphi\rangle \in V_{\bar{K}}^*$, $|\psi\rangle \in V_{\bar{K}}$.

Somit erhält man das schöne Ergebnis, daß äquivalent zur ursprünglichen Variationsaufgabe

$\tilde{I} : V_{\bar{K}}^* * V_{\bar{K}}$ mit $\tilde{I}(\chi, \varphi) = \langle \chi | \hat{H} - E * \hat{1} | \varphi \rangle =$ stationär!

die folgende Variationsaufgabe ist :

$I' : V_{\bar{K}}^* * V_{\bar{K}}$ mit $I'(\chi, \varphi) = \langle \chi | \hat{H}' - E * \hat{1}' | \varphi \rangle =$ stationär! ,

die sich durch $\langle \chi | \hat{H}' - E * \hat{1}' | \varphi \rangle = -\langle \varphi | \hat{H}' - E * \hat{1}' | \chi \rangle,$

$|\varphi\rangle \in V_{\bar{K}}, |\chi\rangle \in V_{\bar{K}}^*$, auszeichnet.

Damit ist zwar die Dimension des verallgemeinerten Eigenwertproblems nicht kleiner geworden, aber schiefsymmetrische Matrizen benötigen nur den halben Speicherplatz und die halbe Rechenzeit im Vergleich zu unsymmetrischen Matrizen.

Aus dem Rückblick läßt sich sagen, daß erst dieses Ergebnis eine praktikable Realisierung des RMAPW-Verfahrens gestattet.

$\hat{T}'_0$ hat nun die folgende Form (im Raum der Viererspinoren):

$$(2.3.13) \quad \hat{T}'_0 = (-i)\hat{T}_0 = -\hat{\alpha}_1\hat{\alpha}_3 = \begin{bmatrix} i\hat{\alpha}_y & 0 \\ 0 & i\hat{\alpha}_y \end{bmatrix}.$$

Daraus folgt die Darstellung $D(\hat{T}'_0)$ im Raum der RMAPW - Basisfunktionen :

$$(2.3.14) \quad D(\hat{T}'_0) = \begin{bmatrix} R & \underline{0} & 0 \\ \underline{0} & \underline{S} & 0 \\ \underline{0} & \underline{0} & T \end{bmatrix} \text{ mit}$$

$$(2.3.15) \quad R(j_s, j's') := \delta_{jj}, \delta_{s, -s}, (-1)^{s-1/2}$$

$$(2.3.16) \quad S(\kappa_n, \kappa'_n) := \delta_{\kappa, -\kappa}, \delta_{n, -n}, \delta_{nn}, (-1)^{n-1/2+3/2}$$

$$(2.3.17) \quad T(\nu\kappa_\ell, \nu'\kappa'_\ell) := \delta_{\nu\nu}, \delta_{\kappa, -\kappa}, \delta_{\ell, -\ell}, (-1)^{\kappa-\ell+3/2}$$

Anhand dieser Darstellung (auf anderem Weg gefunden) hat G.Wachutka (1979) gezeigt, daß sich das Eigenwertproblem nicht symmetrisieren läßt.

Die früher angegebenen RMAPW-Matrixelemente von $\underline{H}$ und $\underline{S}$ hängen nun mit den tatsächlich programmierten Matrixelementen von $\underline{H}'$ und $\underline{S}'$ wie folgt zusammen :

$$(2.3.18) \quad \text{HPW}'(j_s, j's') = \sum_{j"s"} R^T(j_s, j"s") \text{HPW}(j"s", j's') = \\ = \text{HPW}(j - s, j's') * (-1)^{-s-1/2},$$

analog SPW' ,

$$(2.3.19)$$

$$\text{HMT}'(\kappa_n, \kappa'_n) = \sum_{\kappa''\ell''n''} S^T(\kappa_n, \kappa''\ell''n'') \text{HMT}(\kappa''\ell''n'', \kappa'_\ell'n') = \\ = \text{HMT}(\kappa, -\ell n, \kappa'_\ell'n') * (-1)^{\kappa+\ell+3/2},$$

analog SMT' ,

$$(2.3.20)$$

$$\text{HNS1}'(\kappa_n, j's') = \sum_{\kappa''\ell''n''} S^T(\kappa_n, \kappa''\ell''n'') \text{HNS1}(\kappa''\ell''n'', j's') = \\ = \text{HNS1}(\kappa, -\ell n, j's') * (-1)^{\kappa+\ell+3/2},$$

$$(2.3.21) \quad \text{HNS2}'(j_s, \kappa'_\ell'n') = -\text{HNS1}'(\kappa'_\ell'n', j_s).$$

$$(2.3.22)$$

$$\text{CP1}'(\nu\kappa_\ell, j's') = \sum_{\nu''\kappa''\ell''} T^T(\nu\kappa_\ell, \nu''\kappa''\ell'') \text{CP1}(\nu''\kappa''\ell'', j's') = \\ = \text{CP1}(\nu\kappa, -\ell, j's') * (-1)^{\kappa+\ell+3/2},$$

$$(2.3.23) \quad \text{CP2}'(j_s, \nu'\kappa'_\ell) = -\text{CP1}'(\nu'\kappa'_\ell, j_s),$$

(2.3.24)

$$\begin{aligned}
 CM1'(\vartheta u_{\mu}, u'_{\mu} n') &= \sum_{\vartheta'' u''_{\mu}} T^T(\vartheta u_{\mu}, \vartheta'' u''_{\mu}) CM1(\vartheta'' u''_{\mu}, u'_{\mu} n') = \\
 &= CM1(\vartheta u_{\mu}, -u_{\mu}, u'_{\mu} n') * (-1)^{u+u'+3/2},
 \end{aligned}$$

$$(2.3.25) \quad CM2'(u_{\mu} n, \vartheta' u'_{\mu}) = -CM1'(\vartheta' u'_{\mu}, u_{\mu} n).$$

2.4 Eliminationsverfahren

Die Dimension (über $\mathbb{C}$) des Eigenwertproblems ist :

$$(2.4.1) \quad R = 2 * \left[N + \sum_{k \in \mathcal{K}} (\mathcal{N}(k) + 2) |k| \right],$$

also bei realistischen Werten für Gold, z.B. $N=65$,

$$\mathcal{K} = \{-4, -3, -2, -1, +1, +2, +3\},$$

$$\mathcal{N}(-4) = \mathcal{N}(-3) = 2, \quad \mathcal{N}(-3) = \mathcal{N}(-2) = \mathcal{N}(-1) = \mathcal{N}(+1) = \mathcal{N}(+2) = 3,$$

folgt : $R = 256$.

Durch das numerische Eliminieren der Neben- (Stetigkeits-) Bedingungen verkürzt sich die Dimension auf den effektiven Rang:

$$(2.4.2) \quad R_{\text{eff}} = 2 * \left[N + \sum_{k \in \mathcal{K}} (\mathcal{N}(k) - 2) |k| \right],$$

d.h. mit den obigen Beispielswerten : $R_{\text{eff}} = 148$, immer noch ein stattlicher Rang für ein verallgemeinertes Eigenwertproblem.

Als eine Frage von entscheidender Bedeutung für die weitere Realisierung von RMAPW erwies sich die folgende Frage :

Ist es möglich, den Eliminationsprozeß so zu führen, daß die Schiefsymmetrie der Matrizen $\underline{H}'$ und $\underline{S}'$ erhalten bleibt? Die Literatur der Numerik der linearen Algebra hat sich nach Kenntnis des Autors und nach Auskunft von C.Reinsch (1980), siehe auch J.H.Wilkinson/C.Reinsch (1971), noch kaum mit schief-symmetrischen Matrizen befaßt. Hier soll jetzt der vom Autor entwickelte, die Schiefsymmetrie erhaltende, Eliminationsalgorithmus vorgestellt werden, der vielleicht über das RMAPW-Verfahren hinaus von Interesse zu sein vermag.

Sei

$$(2.4.3) \quad \underline{H}' \bar{x} = \gamma \underline{S}' \bar{x} \quad \text{mit} \\ \underline{H}'^T = -\underline{H}', \quad \underline{S}'^T = -\underline{S}'$$

in der Form

$$\begin{bmatrix} 0 & -h_{21} & \dots & -h_{n1} & -c_{11} & \dots & -c_{m1} \\ h_{21} & 0 & & & & & \\ \vdots & & \ddots & & & & \\ h_{n1} & & & 0 & -c_{n1} & \dots & -c_{m1} \\ c_{11} & \dots & & c_{n1} & 0 & & \\ \vdots & & & & & \ddots & \\ c_{m1} & \dots & & c_{mn} & & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \\ \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix} = \gamma \begin{bmatrix} 0 & -s_{21} & \dots & -s_{n1} \\ s_{21} & 0 & & \\ \vdots & & \ddots & \\ s_{n1} & & & 0 \\ \hline 0 & & & 0 & 0 & & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ \vdots \\ y_n \\ \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_m \end{bmatrix}$$

Das Ziel ist es, die m-te Nebenbedingung zu eliminieren. Äquivalent zum ursprünglichen Gleichungssystem ist das von links

$$(2.4.11) \quad \underline{R}_1 \underline{H}' \underline{R}_1^T = \begin{bmatrix} h_{ij}^2 & 0 & -c_{ij}^1 & -c_{in}^1 \\ 0 & \dots & 0 & \dots & 0 & -c_{in}^1 \\ \hline c_{ij}^1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ c_{in}^1 & \dots & c_{in}^1 & \dots & 0 \end{bmatrix}$$

mit $h_{ij}^2 = h_{ij}^1 + \lambda_j^1 * (-c_{mi}) =$
 $= h_{ij}^1 + (h_{ni}/c_{mn})c_{mj} - (h_{nj}/c_{mn})c_{mi},$
 d.h. $h_{ij}^2 = -h_{ji}^2$, also schiefsymmetrisch.

Die m-te Zeile im C-Block lautet jetzt

$$(2.4.12) \quad \sum_{i=1}^n c_{mi} y_i = 0 \quad \text{oder} \quad y_n = (1/c_{mn}) \sum_{i=1}^{n-1} c_{mi} y_i,$$

ansonst kommt y_n auf der linken Seite nicht mehr vor.

Im weiteren soll jetzt die rechte Seite behandelt werden.

$\underline{R}_1 \underline{H}' \underline{R}_1^T \bar{x}_1 = \gamma \underline{S}' \bar{x}_1$ ist äquivalent mit folgendem Gleichungssystem

$$(2.4.13) \quad \begin{bmatrix} h_{ij}^2 & 0 & -c_{ij}^1 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 \\ \hline c_{ij}^1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \dots & 0 & 0 \end{bmatrix} \bar{x}_2 = \gamma \begin{bmatrix} 0 & -s_{21} & \dots & -s_{2n} \\ s_{21} & 0 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ s_{n1} & \dots & 0 & 0 \\ \hline 0 & \dots & 0 & 0 \\ -c_{in}^1 & \dots & -c_{in}^1 & 0 \end{bmatrix} \bar{x}_2$$

mit $\bar{x}_2^T := (y_1, \dots, y_n, \lambda_1, \dots, \lambda_{m-1}, \lambda_m^2)^T$
 und mit

$$(2.4.14) \quad \lambda_m^2 := \begin{cases} 0 & \text{für } \gamma=0 \\ \lambda_m^1/\gamma & \text{für } \gamma \neq 0 \end{cases}$$

denn,

- a) die m-te Zeile im C-Block ist klar,
- b) die i-te Zeile im Hauptblock lautet ursprünglich

$$\sum_{j=1}^n h_{ij}^2 y_j + \sum_{j=1}^{m-1} (-c_{ij}^1) \lambda_j + (-c_{im}^1) \lambda_m^1 = \gamma \sum_{j=1}^n s_{ij} y_j$$

und das ist äquivalent zu

$$\sum_{j=1}^n h_{ij}^2 y_j + \sum_{j=1}^{m-1} (-c_{ij}^1) \lambda_j = \gamma * \left(\sum_{j=1}^n s_{ij} y_j + c_{im}^1 \lambda_m^2 \right)$$

Dieses System nun werde bezeichnet mit

$$(2.4.15) \quad \underline{H}_2' \bar{x}_2 = \gamma \underline{S}_1' \bar{x}_2$$

Äquivalent dazu ist

$$(2.4.16) \quad (-\underline{R}_2) \underline{H}_2' (-\underline{R}_2^T) \bar{x}_3 = \gamma (-\underline{R}_2) \underline{S}_1' (-\underline{R}_2^T) \bar{x}_3$$

mit

$$(2.4.17) \quad \underline{\underline{R}}_2 := \left[\begin{array}{ccc|ccc} 1 & & & & & \delta_1 \\ & 0 & & & & \vdots \\ & & \ddots & & & \\ & & & 1 & & \delta_n \\ & & & & & \vdots \\ & & & & & \delta_m \\ \hline & & & & 1 & \\ & & & & & \vdots \\ & & & & & 1 \end{array} \right]$$

und mit $\delta_i := -(s_{ni})/c_{mn}$.

Weiter ist $(-\underline{\underline{R}}_2)\underline{\underline{H}}_2'(-\underline{\underline{R}}_2^T) = \underline{\underline{H}}_2'$,

d.h. $\underline{\underline{R}}_2$ läuft leer bzgl. $\underline{\underline{H}}_2'$ und

$$(2.4.18) \quad \bar{x}_3 := (-\underline{\underline{R}}_2^T)^{-1} \bar{x}_2$$

ist wiederum identisch mit $\bar{x}_2$, bis auf den Lagrange Parameter λ_m^2 , welcher geändert wird zu

$$(2.4.19) \quad \lambda_m^3 = (1/c_{mn}) * \left(\sum_{j=1}^n s_{nj} y_j \right) + \lambda_m^2 = 0.$$

Sei

$$(2.4.20) \quad \underline{\underline{S}}_2' := (-\underline{\underline{R}}_2)\underline{\underline{S}}_1'(-\underline{\underline{R}}_2^T),$$

so lautet unser erreichtes Ergebnis :

$$(2.4.21) \quad \underline{\underline{H}}_2' \bar{x}_3 = \gamma \underline{\underline{S}}_2' \bar{x}_3, \text{ oder}$$

$$\left[\begin{array}{ccc|ccc} & 0 & & & 0 & \\ & \vdots & & & \vdots & \\ h_{ij}^2 & & & -c_{ij}^1 & & \\ & & & \vdots & & \\ 0 & \dots & 0 & 0 & \dots & 0 \\ & & & 0 & & \\ & c_{ij}^1 & & & 0 & \\ & \vdots & & & & \\ 0 & \dots & 0 & & & \end{array} \right] \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \vdots \\ \gamma_n \\ \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_{m-1} \\ 0 \end{bmatrix} = \gamma \left[\begin{array}{ccc|ccc} & 0 & & & c_{m1} & \\ & \vdots & & & \vdots & \\ s_{ij}^2 & & & 0 & & \\ & & & & c_{m2} & \\ 0 & \dots & 0 & & & \\ & & & & 0 & \\ & 0 & & & & \\ & & & & 0 & \\ -c_{m1} & \dots & -c_{m2} & & & \end{array} \right] \begin{bmatrix} \gamma_1 \\ \vdots \\ \gamma_n \\ \lambda_1 \\ \vdots \\ \lambda_{m-1} \\ 0 \end{bmatrix}$$

mit $h_{ij}^2 = -h_{ji}^2$ und $s_{ij}^2 = -s_{ji}^2$ für $\forall i, j=1, n-1$.

Durch Streichen der n -ten Zeilen und Spalten, sowie der m -ten Zeile im C-Block entsteht das um die m -te Nebenbedingung reduzierte, wieder schiefsymmetrische Gleichungssystem - q.e.d.

2.5 Eigenwertproblem

=====

Nach der numerischen Elimination der Nebenbedingungen bleibt ein nun kleineres (R_{eff}), verallgemeinertes, schiefsymmetrisches Eigenwertproblem zu lösen übrig.

Der Gedanke, bei der Diagonalisierung ein Verfahren wie im vorigen Abschnitt beschrieben, anzuwenden, wurde aus Gründen der numerischen Stabilität verworfen, da ohne Pivotsuche, d.h. geeignete Permutationen von Zeilen und / oder Spalten, was sofort die Schiefsymmetrie zerstört, sich i.A. keine akzeptablen Eigenwert- bzw. Eigenvektorverfahren realisieren lassen

(z.B. J.Stoer/R.Bulirsch (1973), 6.6.3) .

Auch die in Bandstrukturechnungen übliche Cholesky Zerlegung (z.B. J.Stoer (1972), 4.3) zur Überführung des verallgemeinerten Eigenwertproblems in ein einfaches Eigenwertproblem ist hier nicht anwendbar - $\underline{S}$ ist nicht hermitesch.

Damit bleiben noch zwei Wege übrig, die getestet wurden:

- a) Das LZ-Verfahren für beliebige verallgemeinerte Eigenwertprobleme -
 C.B.Moler/G.W.Stewart (1973)
 L.C.Kaufman (1975) -
 realisiert in dem Programm EIGZC der IMSL-Programmbibliothek des Leibnitz Rechen Zentrums (LRZ) -
 Vorteil: vermeidet Inversion von $\underline{S}$;
 Nachteil: hoher Speicherplatzbedarf von $6 \cdot R_{\text{eff}}^2$ Worten.
- b) Inversion von $\underline{S}$ und Lösen des einfachen Eigenwertproblems
 $\underline{S}^{-1} \underline{H} = \lambda \underline{1}$ mit
- b1) LR-Verfahren (bzw. QR-Verfahren) -
 J.H.Wilkinson (1965), S.485

 B.T.Smith/J.M.Boyle/B.S.Garbow/Y.Ikebe/V.C.Kema/C.B.Moler (1974), S.14,169,193 -
 realisiert im Programm EIGCC der IMSL-Programmbibliothek des LRZ .
 oder
- b2) Normreduzierendes Jacobi-artiges Verfahren -
 P.J.Eberlein in J.H.Wilkinson/C.Reinsch (1971), S.404 -
 realisiert im FORTRAN Programm COMEIG des Autors
 (basierend auf P.J.Eberleins ALGOL Programm).

 Vorteil: Speicherplatzbedarf nur $4 \cdot R_{\text{eff}}^2$ Worte;

Nachteil: Inversion von S (numerische Stabilität).

Die Alternative b2) ist extrem genau, aber für den Preis 6-10 facher Rechenzeit im Vergleich zu b1).

Durch geeignete Wahl der Radiallösungen der RMAPW Ansatzfunktionen (siehe Tabelle 3, S.18) gelang es, die numerischen Fehler bei b1) bis hinab zur Größenordnung der Fehler bei b2) zu reduzieren.

Alle weiteren Rechnungen erfolgten daher mit dieser "optimierten" b1) Version.

2.6 Energiegradient

=====

Die Richtungsableitung der Energie $E(n, \bar{k})$ nach dem Wellenvektor $\bar{k}$ eines nichtentarteten und damit in $\bar{k}$ analytischen Energiebandes n (wobei die Kramers Entartung als reine Verdopplung keine Rolle spielt) wird mit Hilfe einer Verallgemeinerung des „Hellmann-Feynman Theorems“ (H. Hellmann (1937) und R. P. Feynman (1939)) berechnet. Die Idee geht auf H. Bross (1980) zurück :

$$(4.6.1) \quad \underline{H}(\bar{k}) \bar{x}(n, \bar{k}) = E(n, \bar{k}) \underline{S}(\bar{k}) \bar{x}(n, \bar{k})$$

$$(4.6.2) \quad (\bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{H}(\bar{k})) \bar{x}(n, \bar{k}) - E(n, \bar{k}) (\bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{S}(\bar{k})) \bar{x}(n, \bar{k}) = \\ (\bar{\nabla}_{\bar{k}} E(n, \bar{k})) \underline{S}(\bar{k}) \bar{x}(n, \bar{k}) + (E(n, \bar{k}) \underline{S}(\bar{k}) - \underline{H}(\bar{k})) (\bar{\nabla}_{\bar{k}} \bar{x}(n, \bar{k}))$$

Multipliziert man von links mit dem zu $\bar{x}(n, \bar{k})$ biorthogonalen Linkseigenvektor $\bar{y}^+(n, \bar{k})$, so folgt für reelle Energien $E(n, \bar{k}) = E^*(n, \bar{k})$:

$$(4.6.3) \quad \bar{\nabla}_{\bar{k}} E(n, \bar{k}) = \bar{y}^+(n, \bar{k}) (\bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{H}(\bar{k}) - E(n, \bar{k}) \bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{S}(\bar{k})) \bar{x}(n, \bar{k})$$

Für den „bulk“, d.h. reelle Ausbreitungsvektoren $\bar{k}$, fällt der Linkseigenvektor $\bar{y}$ mit dem Rechtseigenvektor $\bar{x}$ zusammen.

Auf die Ableitung der entsprechenden Matrixelemente von $\bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{H}(\bar{k})$ und $\bar{\nabla}_{\bar{k}} \underline{S}(\bar{k})$ soll hier verzichtet werden – der Weg ist klar, aber mühsam und die Ausdrücke sind doch recht umfangreich.

3. $\bar{k}$ -Raum Integration und Fermienergie

Im Selbstkonsistenzzyklus wird aus den Wellenfunktionen (Viererspinoren) die Ladungsdichte und daraus das neue Potential bestimmt. Die Berechnung der Ladungsdichte impliziert eine Summation (Integration) über alle besetzten Zustände, d.h. eine Integration über die quasikontinuierlichen $\bar{k}$ -Vektoren aus der BZ und eine Summation über alle besetzten Bänder, also (am absoluten Nullpunkt) bis zur Fermienergie.

3.1 Reduktion der $\bar{k}$ -Raum Integration auf BZ/48.

Zu berechnen ist die Summe über alle besetzten Bänder des Integrals der Elektronendichten $\tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{k}^1)$ bzw. $\check{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{r})$ über die BZ (zur Zerlegung der Gesamtladungsdichte in einzelne Beiträge siehe Abschnitt 4) :

$$(3.1.1) \quad I_2(\bar{k}^1) := \sum_n^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{k}^1) d^3k$$

bzw.

$$(3.1.2) \quad I_3(\bar{r}) := \sum_n^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}} \check{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{r}) d^3k$$

Die $\bar{k}$ -Raum Integration über die BZ soll nun zurückgeführt werden auf eine $\bar{k}$ -Raum Integration über den irreduziblen Teil der BZ (hier als BZ/48. bezeichnet).

Seien G_0 eine Darstellung der vorliegenden Punktgruppe (hier der kubischen Gruppe O_h), die Matrix $\underline{\alpha}$ ein Element aus G_0 , N_2 die Ordnung von G_0 (hier $N_2=48$), $\bar{k}^1$ ein reziproker Gittervektor, weiter seien die Untergruppe $G(\bar{k}^1)$ von G_0 die „Gruppe von $\bar{k}^1$ “, also :

$$(3.1.3) \quad G(\bar{k}^1) := \{ \underline{\alpha} \in G_0 | \underline{\alpha} \bar{k}^1 = \bar{k}^1 \} \subseteq G_0$$

und N_3 die Ordnung von $G(\bar{k}^1)$,

die Menge $S(\bar{k}^1)$ der „Stern von $\bar{k}^1$ “, also :

$$(3.1.4) \quad S(\bar{k}^1) := \{ \bar{k}^1 \} \cup \{ \bar{k}'^1 | \bar{k}'^1 = \underline{\alpha} \bar{k}^1 \neq \bar{k}^1, \underline{\alpha} \in G_0 \}$$

$$(3.1.5) \quad ST(\bar{k}^1) := \{ 1 \} \cup \{ \underline{\alpha} \in G_0 | \underline{\alpha} \bar{k}^1 \neq \bar{k}^1 \}$$

und N_4 die Zahl der Elemente von $S(\bar{k}^1)$ bzw. $ST(\bar{k}^1)$, dann gilt :

$$(3.1.6) \quad \forall \underline{\alpha} \in G_0 \exists \underline{\alpha}_1 \in ST(\bar{k}^1), \exists \underline{\alpha}_2 \in G(\bar{k}^1) \text{ mit}$$

$$\underline{\alpha} = \underline{\alpha}_2 * \underline{\alpha}_1 \quad \text{und} \quad N_2 = N_3 * N_4$$

oder kürzer $G_0 = G(\bar{K}^1) * ST(\bar{K}^1)$

Daraus folgt nun

$$(3.1.7) \quad I_3(\bar{r}) = \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ} \check{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{r}) d^3k =$$

$$= \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \check{\mathcal{F}}_n(\underline{\alpha} \bar{k}, \bar{r}) d^3k$$

Mit der üblichen Definition

$$(3.1.8) \quad \mathcal{Y}_n(\underline{\alpha} \bar{k}, \bar{r}) := \mathcal{Y}_n(\bar{k}, \underline{\alpha}^{-1} \bar{r})$$

für das Transformationsverhalten der Wellenfunktionen ergibt sich also :

$$(3.1.9) \quad I_3(\bar{r}) = \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \underline{\alpha}^{-1} \bar{r}) d^3k$$

Bei $I_2(\bar{K}^1)$ kann man noch weiter gehen :

$$(3.1.10) \quad I_2(\bar{K}^1) = \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \underline{\alpha}^{-1} \bar{K}^1) d^3k$$

$$= \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha}_1 \in ST(\bar{K}^1)} \sum_{\underline{\alpha}_2 \in G(\bar{K}^1)} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \underline{\alpha}_1^{-1} * \underline{\alpha}_2^{-1} \bar{K}^1) d^3k$$

$$= N_3 \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\underline{\alpha}_1 \in ST(\bar{K}^1)} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \underline{\alpha}_1^{-1} \bar{K}^1) d^3k$$

$$= N_2/N_4 \sum_n^{\text{o.c.c.}} \int_{BZ/48} \sum_{\bar{K}^1 \in S(\bar{K}^1)} \tilde{\mathcal{F}}_n(\bar{k}, \bar{K}^1) d^3k$$

Damit bleibt jeweils nur noch das Integral über $BZ/48$. auszuwerten, was im nächsten Abschnitt geschehen soll.

3.2 $\bar{k}$ -Raum Integration über BZ/48.

Zu berechnen ist also noch $I_3(\bar{r})$, bzw. ganz analog $I_2(\bar{k}^1)$:

$$(3.2.1) \quad I_3(\bar{r}) = \sum_n^{\text{occ}} \int_{\text{BZ}/48} \check{f}_n(\bar{k}, \bar{r}) d^3k = \\ = \sum_n \int_{\text{BZ}/48} \Theta(E_F - E(n, \bar{k})) \check{f}_n(\bar{k}, \bar{r}) d^3k$$

Der hier beschrittene Weg ist zweiteilig :

a) Zum Einen wählt man ein Integrationsschema mit speziellen Stützpunkten (Special Point Formula (SPF)), wie es zuerst von D.J.Chadi/M.L.Cohen (1973), oder in anderer Form von H.J.Monkhorst/J.D.Pack (1976) vorgeschlagen wurde - hier in der speziellen Version von H.Bross (1978).

Diese Schemata setzen voraus, daß eine Entwicklung des Integranden nach symmetrisierten ebenen Wellen schnell konvergiert - eine Voraussetzung, die z.B. die Dichten der vollbesetzten Bänder erfüllen, die Dichte eines teilbesetzten Bandes (Θ -Funktion) leider nicht.

b) Deshalb beachtet man zum anderen, daß $\Theta(E_F - E(n, \bar{k}))$ in $\bar{k}$ viel schneller variiert als $\check{f}_n(\bar{k}, \bar{r})$, was den Gedanken an eine lokale Entwicklung des Arguments der Θ -Funktion nahelegt. Das (lokale) Linearisieren der Fermifläche zum Zweck der Integration findet sich erstmals bei G.Gilat/L.J.Raubenheimer (1966).

Seien $\bar{k}^j$ die Integrationsstützpunkte aus a) mit den Gewichten GW_j und V_j die entsprechenden Würfelvolumina um $\bar{k}^j$ in BZ/48., dann wird als Näherung für das zu berechnende Integral der folgende Ausdruck verwendet :

$$(3.2.2) \quad \sum_n \sum_{j=1}^{\infty} \int_{V_j} \Theta(E_F - E(n, \bar{k}^j) - (\bar{k} - \bar{k}^j)) \bar{\nabla}_{\bar{k}^j} E(n, \bar{k}^j)) * \\ * GW_j \check{f}_n(\bar{k}^j, \bar{r}) d^3k$$

Das Integral über die im Argument linearisierte Θ -Funktion läßt sich exakt berechnen, wie übrigens auch das analoge Integral mit der δ -Funktion (Zustandsdichte), H.Bross (1978) - die dazu benötigten Programme THINT2 und THINT1 stellte freundlicherweise H.Bross dem Autor zur Verfügung.

Da die Dichte der Stützpunkte bei der $\bar{k}$ -Raum Integration bzgl. der Antipoden Genauigkeit und Kosten (Rechenzeit) ein kritischer Punkt ist, seien ein Blick in die Literatur und kurze Anmer-

kungen zur hier erreichten Genauigkeit gestattet.

Eine Genauigkeitsabschätzung hinsichtlich des Zahlenwerts der Fermienergie für das fcc-Gitter geben L.F.Mattheiss/J.H.Wood/A.C.Switendick (1968), S.128 : 7 mRy Genauigkeit bei 6 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48. und 0.7 mRy Genauigkeit bei 19 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48.

Die „Klassiker“ G.A.Burdick (1963) : APW Rechnung an Cu und N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971) : RAPW Rechnung an Au , beide nichtselbstkonsistentes MT Potential, verwenden 89 Punkte auf kubischem Netz in BZ/48.

Die neuen selbstkonsistenten RAPW Rechnungen von A.H.MacDonald/J.M.Daams/S.H.Vosko/D.D.Koelling (1982) an Cu, Ag, Au wurden mit 55 Punkten auf kubischem Netz in BZ/48. durchgeführt (siehe auch die früheren Rechnungen von N.Elyashar/D.D.Koelling (1976 und 1977) an Nb).

Für das Startpotential an Au mit der RMAPW Methode findet man bei 10 speziellen Punkten in BZ/48. einen Wert für die Fermienergie von 0.524 Ry , bei 28 Punkten 0.527 Ry und bei 60 Punkten 0.528 Ry . Der Autor hat daraufhin die selbstkonsistenten Rechnungen mit 10 speziellen Punkten in BZ/48. durchgeführt und glaubt eine Integrationsgenauigkeit von 4 mRy garantieren zu können.

Zustandsdichte und Fermienergie sowohl des Startpotentials als auch des selbstkonsistent auskonvergierten Potentials wurden dann mit 60 speziellen Punkten in BZ/48. berechnet.

3.3 Fermienergie

=====

Die implizite Bestimmungsgleichung für die Fermienergie der m-ten Selbstkonsistenzschleife lautet :

$$(3.3.1) \quad \sum_{n\bar{k}} \Theta(E_F^{(m)} - E^{(m)}(n, \bar{k})) - Z = 0 ,$$

mit Z =Kernladungszahl.

Als Algorithmus eignet sich jedes beliebige Nullstellenverfahren mit dem Startwert $E_F^{(m-1)}$ der Fermienergie der (m-1)-ten Selbstkonsistenzschleife.

Hier wurde nach einer Anregung von M.Schreiber (1982) ein kombiniertes Tangenten-Sekanten Verfahren benutzt, das rasch gegen $E_F^{(m)}$ konvergiert.

4. Ladungsdichten

Beim SWFW-Verfahren werden die tiefen Rumpfe absepariert und atomar behandelt (bei Au : 1s,2s,2p,3s,3p,3d,4s,4p,4d mit der Ladungszahl $Z_R=46$). In jedem Zyklus des Selbstkonsistenzverfahrens werden die entsprechenden Energieeigenwerte dieser tiefen Rumpfe mit Hilfe des Radial-Differentialgleichungssystems und der Randbedingung des asymptotischen Verschwindens der Wellenfunktionen im Unendlichen gefunden.

Aus den Rumpfwellenfunktionen folgt die Rumpf-Ladungsdichte:

$$(4.0.1) \quad \tilde{\rho}_R(\vec{r}) := \sum_{n=1}^{n_{\max}} \sum_{l=0}^{n-1} \sum_{m=-l}^{+l} |\tilde{\psi}_{nlm}(r)|^2 \tilde{y}_{lm}^*(\vec{r}) \tilde{y}_{lm}(\vec{r}) = \sum_{n=1}^{n_{\max}} \sum_{l=0}^{n-1} (2l+1)(2\pi) |\tilde{\psi}_{nl}(r)|^2 - Z_R \delta(\vec{r}) =: \tilde{\rho}_R(\vec{r}),$$

$$\text{wobei sei } |\tilde{\psi}_{nl}(r)|^2 = \Theta(r_0-r) (\tilde{r}_{n-1}^2 - \tilde{r}_{n-1}^2) + \Theta(r-r_0) (\tilde{r}_{n-1}^2 - \tilde{r}_{n-1}^2),$$

Sie ist wegen der Summation über abgeschlossene Schalen radial-symmetrisch und lokalisiert innerhalb der MT-Kugel. Zur elektronischen Ladungsdichte wurde der entsprechende Kernladungsteil bereits addiert. Die übrigen Elektronen (höhere Rumpfe, Valenz-, Leitungsband, bei Au : 4f,5s,5p,5d,6s mit der Ladungszahl $Z_V=33$) werden explizit mit dem SWFW-Variationsverfahren behandelt und in einer Entwicklung nach ebenen Wellen und nach kubisch Harmonischen dargestellt. Das führt auf die folgende Gestalt für die Ladungsdichte :

$$(4.0.2) \quad \rho(\vec{r}) := \tilde{\rho}_R(\vec{r}) + \rho_V(\vec{r}) + \rho_L(\vec{r}) \quad \text{für } \vec{r} \in M \text{ (Makroblock)}$$

mit

$$(4.0.3) \quad \rho_1(\vec{r}) := \rho_0 - Z_2 \sum_{\vec{R}_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$$

$$(4.0.4) \quad \rho_2(\vec{r}) := \sum_{\vec{k} \neq 0} \tilde{\rho}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \\ =: \sum_{\vec{k}} \tilde{\rho}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$$

$$(4.0.5) \quad \rho_3(\vec{r}) := \sum_{\vec{r}} [\Theta(r_0 - |\vec{r} - \vec{r}_n|) \sum_L \rho_L(|\vec{r} - \vec{r}_n|) K_L(|\vec{r} - \vec{r}_n|) - Z_1 \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)]$$

wobei

$$(4.0.6) \quad \tilde{\rho}_L := \sum_L \int_{\vec{r} \in S_L} \Theta(r_0 - |\vec{r}|) \rho_L(r) K_L(\vec{r}) d^3r$$

$$= 4\pi \int_0^{r_0} \rho_{L=0}(r) r^2 dr$$

$$(4.0.7) \quad Z_2 := \int_0^{\infty} V_{WSZ}$$

$$(4.0.8) \quad Z_L = Z_1 + Z_2$$

und den kubisch Harmonischen $K_L(\vec{r})$, (siehe Anhang A1) .

Zu den elektronischen Ladungsdichteanteilen wurden, wie schon bei den Kumpfen, im Hinblick auf die schnellere Konvergenz bei der Potentialberechnung die Kernladungsteile so addiert, daß jeweils "neutrale Pakete" entstehen.

4.1 Fit nach kubisch Harmonischen =====

Die oben zitierten kubisch Harmonischen stellen im Raum der Funktionen mit kubischer Symmetrie ein vollständiges Orthogonalsystem dar - d.h. habe $f(\vec{r}^0)$ kubische Symmetrie, dann existiert eine Entwicklung

$$(4.1.1) \quad f(\vec{r}^0) = \sum_{L=0} \alpha_L K_L(\vec{r}^0) \quad \text{mit}$$

$$(4.1.2) \quad \alpha_L := \int f(\vec{r}^0) K_L(\vec{r}^0) d\Omega / K_L(\vec{r}^0) K_L(\vec{r}^0) d\Omega$$

Integration über die Oberfläche der Einheitskugel .

Da diese Entwicklung im Selbstkonsistenzzyklus sehr häufig erforderlich ist, wurden die Koeffizienten α_L nicht über das Oberflächenintegral berechnet (zu hohe Rechenzeit), sondern einem Vorschlag von D.Scharpf (1963), S.46 , folgend mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (z.B. J.Stoer (1972), S.171) approximiert :

$$(4.1.3) \quad f(\vec{r}^0) = \sum_{L=0} \tilde{\alpha}_L K_L(\vec{r}^0) \quad \text{mit}$$

$$(4.1.4) \quad \tilde{\alpha}_L := \sum_{L'} (A^{-1})_{LL'} \beta_{L'}$$

$$(4.1.5) \quad A_{LL'} := \sum_{i=1} K_L(\vec{r}_i^0) K_{L'}(\vec{r}_i^0) ,$$

$$\beta_{L'} := \sum_{i=1} f(\vec{r}_i^0) K_{L'}(\vec{r}_i^0) .$$

Für die hier gewünschte Genauigkeit genügt es, sich auf die kubisch Harmonischen $K_0, K_4, K_6, K_8, K_{10}$ und auf 6 Richtungen $\vec{r}_i^0$ im Innern des WSZ/48. zu beschränken.

4.2 Ortsdarstellung der Elektronendichte

Die Ortsdarstellung der Elektronendichte wird hauptsächlich zur Berechnung des Austausch- und Korrelationspotentials

$V_{xc}(\vec{r}) = V_{xc}[\rho(\vec{r})]$ benötigt.

Der elektronische Anteil von $\rho_1(\vec{r})$ und $\rho_3(\vec{r})$ liegt schon im Ortsraum vor - bleibt die Fouriersumme von $\rho_2(\vec{r})$, die sich noch vereinfachen läßt :

$$\begin{aligned}
 (4.2.1) \quad \sum_{\vec{k}^1} \tilde{\rho}(\vec{k}^1) e^{i\vec{k}^1 \vec{r}} &= \\
 &= \sum_{S(\vec{k}^1)} \tilde{\rho}(\vec{k}^1) \sum_{\vec{k}^1, 1 \in S(\vec{k}^1)} e^{i\vec{k}^1 \vec{r}} = \\
 &= \sum_{S(\vec{k}^1)} \tilde{\rho}(\vec{k}^1) \sum_{\underline{\alpha} \in ST(\vec{k}^1)} e^{i\underline{\alpha} \vec{k}^1 \vec{r}} = \\
 &= (1/N_3) \sum_{S(\vec{k}^1)} \tilde{\rho}(\vec{k}^1) \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} e^{i\underline{\alpha} \vec{k}^1 \vec{r}} = \\
 &= (N_4/N_2) \sum_{S(\vec{k}^1)} \tilde{\rho}(\vec{k}^1) \text{SPW}(\vec{k}^1 \vec{r})
 \end{aligned}$$

mit der Abkürzung für die symmetrisierten ebenen Wellen :

$$(4.2.2) \quad \text{SPW}(\vec{k}^1 \vec{r}) := \sum_{\underline{\alpha} \in G_0} e^{i\underline{\alpha} \vec{k}^1 \vec{r}}.$$

Hierbei geht die Summe nun nicht mehr über alle reziproken Gittervektoren $\vec{k}^1$, sondern nur noch über die verschiedenen Schalen (Sterne).

4.3 Fourierkoeffizienten der Elektronendichte (Formfaktoren)

=====

Die Fourierkoeffizienten der Elektronendichte für $\bar{K}^1 \neq 0$ setzen sich zusammen aus den Fourierkoeffizienten $\tilde{\mathcal{F}}(\bar{K}^1)$ aus $\mathcal{P}_2(\bar{r})$ und der fouriertransformierten Ladungsdichte $\sum_L \mathcal{F}_L(r) K_L(\bar{r}^0)$ aus $\mathcal{F}_3(\bar{r})$:

$$\begin{aligned}
 (4.3.1) \quad \mathcal{F}(\bar{K}^1) &= \tilde{\mathcal{F}}(\bar{K}^1) + \int_{\text{WSZ}} e^{-i\bar{K}^1 \bar{r}} \left[\theta(r_0 - |\bar{r}|) \sum_L \mathcal{F}_L(r) K_L(\bar{r}^0) \right] d^3r \\
 &= \tilde{\mathcal{F}}(\bar{K}^1) + \sum_L \int_0^{\tau_0} \mathcal{F}_L(r) r^2 \int e^{-i\bar{K}^1 \bar{r}} K_L(\bar{r}^0) d\Omega dr \\
 &= \tilde{\mathcal{F}}(\bar{K}^1) + \sum_L 4\pi i^L K_L(\bar{K}^1) \int_0^{\tau_0} \mathcal{F}_L(r) j_L(|\bar{K}^1| r) r^2 dr .
 \end{aligned}$$

5. Potentialberechnung im „Warped Muffin Tin“ Modell

In der Metall-Festkörperphysik hat sich das „Muffin Tin“ (MT) Modell für das elektronische Potential (radialsymmetrische Potentialverteilung innerhalb der MT Kugeln vom Radius r_0 um die Coulombsingularitäten bei $\bar{R}$, also in den Gebieten $\mathcal{G}_{\bar{R}}^I$, und konstantes Potential außerhalb, also in den Gebieten $\mathcal{G}_{\bar{R}}^{II}$) bewährt. So sind unter anderem die früher zitierten Rechnungen von G.A.Burdick (1963) an Kupfer und N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971), sowie N.E.Christensen (1976) an Gold erfolgreich mit dem MT-Modell durchgeführt worden.

Andererseits erscheint es aber gerade bei einem selbstkonsistenten Verfahren wünschenswert, in den Gebieten fern von der Coulombsingularität, also $\mathcal{G}_{\bar{R}}^{II}$, das exakte Potential zu benutzen – ansonst könnten sich kleine Abweichungen bei einzelnen Iterationen im Selbstkonsistenzzyklus doch recht erheblich addieren. Behält man die Radialsymmetrie in $\mathcal{G}_{\bar{R}}^I$ bei, spricht man vom „Warped Muffin Tin“ (WMT) Modell. Dieses Modell wurde in der vorliegenden Arbeit angewandt und in den Ergebnissen verglichen mit der Rechnung von A.H.MacDonald/J.M.Daams/S.H.Vosko/D.D.Koelling (1982), welche in den Gebieten $\mathcal{G}_{\bar{R}}^I$ im Potential näherungsweise noch Winkelanteile bzgl. der kubisch Harmonischen K_4 und K_6 berücksichtigen.

5.1 Coulombpotential der Rumpfe

=====

Sei wie in (4.0.1) $\check{S}_R(\bar{r}) = \int \check{R}^{e1}(\bar{r}) - Z_P \delta(\bar{r})$ radialsymmetrisch und lokalisiert in $\mathcal{G}_0^I$

$$\begin{aligned}
 (5.1.1) \quad V_R(r) &= 2 \int_{\mathcal{G}_0^I} \check{S}_R(r') / |\bar{r} - \bar{r}'| \, d^3 r' = \\
 &= -2Z_R/r + 2 \sum_{l=0}^{\infty} \int_0^{\infty} [\Theta(r-0_+) (1/r) \int_0^r \check{S}_R^{e1}(r') (r'/r)^l P_1(\bar{r}^0, \bar{r}'^0) \, r'^2 dr' \\
 &\quad + \int_r^{\infty} (1/r') \check{S}_R^{e1}(r') (r'/r)^l P_1(\bar{r}^0, \bar{r}'^0) \, r'^2 dr'] \, d\Omega' \\
 &= -2Z_R/r + 2 \left[\Theta(r-0_+) (1/r) \int_0^r \check{S}_R^{e1}(r') \, r'^2 dr' + \int_r^{\infty} \check{S}_R^{e1}(r') \, r' dr' \right] .
 \end{aligned}$$

5.2 Coulombpotential der konstanten Ladungsdichte

Sei wie in (4.0.3) $\varphi_1(\vec{r}) = \varphi_0 - Z_2 \sum_{\vec{R}_n} \delta(\vec{r} - \vec{R}_n)$.

Für diese Ladungsdichte findet D.Scharpf (1963), S.53, für das fcc-Gitter mit Hilfe eines Ewald ähnlichen Verfahrens das folgende Potential :

$$(5.2.1) \quad V_1(\vec{r}) = Z_2 \left[(2/a) \beta - (2/r) - (16\pi/a^3) r^2 - 2 \sum_L \beta_L r^L K_L(\vec{r}^0) \right]$$

mit $\vec{r} \in \mathcal{J}_0 = \text{WSZ}$, $L \in \{4, 6, 8, 10\}$, $a = \text{Gitterkonstante}$,

$$\beta = 4.5838, \quad \beta_4 = -0.51119 \cdot 10^{-3}, \quad \beta_6 = -0.38931 \cdot 10^{-4},$$

$$\beta_8 = -0.25535 \cdot 10^{-5}, \quad \beta_{10} = -0.10317 \cdot 10^{-8}.$$

Das Nachrechnen erwies, daß D.Scharpf bei der Bestimmung von β ein kleiner Fehler unterlaufen ist - der richtige Wert von β findet sich z.B. bei J.C.Slater/P.de Cicco (1963): $\beta = 4.58485$. Dabei wurde über die Integrationskonstante dergestalt verfügt, daß

$$(5.2.2) \quad V_1(\vec{K}^1 = \vec{0}) = (1/V_{\text{WSZ}}) \int_{\text{WSZ}} V_1(\vec{r}) d^3r = 0 \quad \text{ist.}$$

Wegen

$$(5.2.3) \quad \begin{aligned} \varphi_1(\vec{K}^1) &= (1/V_{\text{WSZ}}) \int_{\text{WSZ}} [\varphi_0 - Z_2 \delta(\vec{r})] e^{-i\vec{K}^1 \cdot \vec{r}} d^3r = \\ &= -(Z_2/V_{\text{WSZ}}) = -\varphi_0 \quad \text{für } \vec{K}^1 \neq \vec{0} \end{aligned}$$

folgt :

$$(5.2.4) \quad V_1(\vec{K}^1) = -(8\pi \varphi_0 / |\vec{K}^1|^2) \quad \text{für } \vec{K}^1 \neq \vec{0}.$$

5.3 Coulombpotential der übrigen Ladungsdichten

Hier folgt der Autor einem im Zusammenhang mit der Diplomarbeit von R.Gmal (1983) geäußerten Vorschlag von H.Broß (1981) .

a) Sei wie in (4.0.4) $\mathcal{S}_2(\vec{r}) = \sum_{\vec{K}^1} \tilde{\mathcal{S}}(\vec{K}^1) e^{i\vec{K}^1 \vec{r}}$, dann ist

$$(5.3.1) \quad v_2(\vec{r}) = 8\pi \sum_{\vec{K}^1} (\tilde{\mathcal{S}}(\vec{K}^1) / |\vec{K}^1|^2) e^{i\vec{K}^1 \vec{r}}$$

für $\vec{r} \in \mathcal{G}_0^{\text{II}}$.

Für $\vec{r} \in \mathcal{G}_0^{\text{I}}$ muß man im WMT-Modell hieraus den radialsymmetrischen Anteil herausprojizieren :

$$(5.3.2) \quad v_2(r) = 8\pi \sum_{\vec{K}^1} (\tilde{\mathcal{S}}(\vec{K}^1) / |\vec{K}^1|^2) j_0(|\vec{K}^1| r)$$

für $r \leq r_0$.

Man beachte jedoch, daß der Fourierkoeffizient dieses radialsymmetrischen $v_2(r)$ jetzt nicht mehr einfach $\tilde{\mathcal{S}}(\vec{K}^1) / |\vec{K}^1|^2$ ist.

b) Etwas aufwendiger gestaltet sich die Berechnung des Coulombanteils aus der Ladungsdichte $\mathcal{S}_3(\vec{r})$ aus (4.0.5).

Sei $\vec{r} \in \mathcal{G}_0$:

(5.3.3)

$$\begin{aligned} v_3(r) &= 2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L \int_M [\Theta(r_0 - |\vec{r}' - \vec{R}_n|) \mathcal{S}_L(|\vec{r}' - \vec{R}_n|) K_L((\vec{r}' - \vec{R}_n)^0) \\ &\quad / |\vec{r} - \vec{r}'|] d^3r' - 2 \sum_{\vec{R}_n} (Z_1 / |\vec{r} - \vec{R}_n|) = \\ &= 2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^{\text{I}}} \mathcal{S}_L(r') K_L(\vec{r}'^0) / |\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}'| d^3r' - \\ &\quad - 2 \sum_{\vec{R}_n} (Z_1 / |\vec{r} - \vec{R}_n|) = \\ &= [2 \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^{\text{I}}} \mathcal{S}_L(r') K_L(\vec{r}'^0) / |\vec{r} - \vec{r}'| d^3r' - 2Z_1/r] + \\ &\quad + [2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L \int_{\mathcal{G}_0^{\text{I}}} \mathcal{S}_L(r') K_L(\vec{r}'^0) / |\vec{r} - \vec{R}_n - \vec{r}'| d^3r' - \\ &\quad - 2 \sum_{\vec{R}_n}' Z_1 / |\vec{r} - \vec{R}_n|] = \\ &= \left\{ 2 \sum_L (4\pi / (2L+1)) K_L(\vec{r}^0) * \right. \\ &\quad \left. * [\Theta(r-r_0) (1/r) \int_0^r \mathcal{S}_L(r') (r'/r)^L r'^2 dr' + \right. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
& + \int_{\bar{r}}^{\bar{r}_0} \mathcal{S}_L(r') (1/r') (r/r')^L r'^2 dr'] - 2Z_1/r \} + \\
& + 2 \left[\sum_{\bar{R}_n} \sum_L (4\pi/(2L+1)) K_L((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) / |\bar{r}-\bar{R}_n|^{L+1} * \right. \\
& \quad \left. * \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{S}_L(r') r'^{L+2} dr' \right]
\end{aligned}$$

Für den letzten Schritt wurden dabei die Identitäten

(5.3.4)

$$\int K_L(\bar{r}^0) P_1((\bar{r}-\bar{R}_n)^0, \bar{r}^0) d\Omega = (4\pi/(2L+1)) K_L((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) \delta_{1,L}$$

und

(5.3.5)

$$\sum_{\bar{R}_n} (4\pi/|\bar{r}-\bar{R}_n|) \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{S}_{L=0}(r') r'^2 dr' = \sum_{\bar{R}_n} Z_1/|\bar{r}-\bar{R}_n|$$

ausgenutzt.

An dieser Stelle ist es zweckmäßig eine Fallunterscheidung für die beiden Gebiete $\mathcal{G}_{\bar{0}^I}$ und $\mathcal{G}_{\bar{0}^{II}}$ vorzunehmen.

Im Außenraum $\mathcal{G}_{\bar{0}^{II}}$ hebt sich der $L=0$ Term gegen das Kernpotential weg, was auch schon in der letzten Gleichung ausgenutzt wurde, und es bleibt :

(5.3.6)

$$\begin{aligned}
V_3(\bar{r}) = & 2 \sum_{\bar{R}_n} \sum_L' (4\pi/(2L+1)) K_L((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) / |\bar{r}-\bar{R}_n|^{L+1} * \\
& * \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{S}_L(r') r'^{L+2} dr'
\end{aligned}$$

Benötigt wird davon eigentlich nur der partielle Fourierkoeffizient dieses Potentialanteils :

$$(5.3.7) \quad 2 \sum_L' (4\pi/(2L+1)) * C(L, \bar{K}^1) * \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{S}_L(r') r'^{L+2} dr'$$

Dabei wurden die Strukturfaktoren

$$(5.3.8) \quad C(L, \bar{K}^1) := \sum_{\bar{R}_n} \int_{\mathcal{G}_{\bar{0}^I}} K_L((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) / (|\bar{r}-\bar{R}_n|/a)^{L+1} * e^{-i\bar{K}^1 \bar{r}} d^3r$$

durch eine sehr aufwendige 3-dimensionale numerische Integration (Romberg-Verfahren vom LRZ) berechnet - der Aufwand erscheint gerechtfertigt durch die Tatsache, daß diese Strukturfaktoren für jedes fcc-System (bei gleichem Verhältnis von r_0/a) die

gleiches sind und auch nicht von der speziellen Schleife im Selbstkonsistenzzyklus abhängen, somit nur einmal berechnet werden müssen.

Es wurden absolute bzw. relative Fehlerschranken von 10^{-4} vorgegeben; dazu mußte die Gittersummation (immer über abgeschlossene Schalen) wie folgt ausgeführt werden :

L	Anzahl der Schalen	Repräsentant der äußersten Schale
4	68	(10 , 0 , 0)
6	19	(4 , 3 , 3)
8	15	(4 , 3 , 1)
10	11	(4 , 1 , 1)

Der sphärisch symmetrische Anteil von $V_3(\vec{r})$ im Innern der MT-Kugel, in $\mathcal{G}_0^{-I}$, ist :

$$\begin{aligned}
 (5.3.9) \quad V_3(r) = & 8\pi \left[\Theta(r-0_+) (1/r) \int_0^r S_0(r') r'^2 dr' + \int_r^{r_0} S_0(r') r' dr' \right] - \\
 & - 2Z_1/r + \\
 & + \hat{P}_{L=0} \left[2 \sum_{\vec{R}_n} \sum_L (4\pi/(2L+1)) K_L((\vec{r}-\vec{R}_n)^0) / |\vec{r}-\vec{R}_n|^{L+1} * \right. \\
 & \left. * \int_0^{r_0} S_L(r') r'^{L+2} dr' \right] ,
 \end{aligned}$$

dabei sei $\hat{P}_{L=0}$ der Projektor auf $K_{L=0}(\vec{r}^0)$, projiziere also gerade den sphärisch symmetrischen Anteil aus der eckigen Klammer heraus. Der erste Teil von $V_3(r)$ besteht nur aus einfachen eindimensionalen Integralen und vom zweiten Teil von $V_3(r)$, nämlich von $\hat{P}_{L=0}[\dots]$ läßt sich zeigen, daß dies einfach eine Konstante ergibt.

Der Beweis geht auf eine Anregung von H.Stöhr (1982) zurück :

Gesucht ist der sphärische Anteil von

$$\sum_{\vec{R}_n} \sum_L K_L((\vec{r}-\vec{R}_n)^0) / |\vec{r}-\vec{R}_n|^{L+1}$$

Sei h_L eine beliebige Linearkombination von sphärischen Besselfunktionen j_L und sphärischen Neumannfunktionen y_L , dann gilt die folgende Umentwicklung - O.K.Andersen (1971), S.180, Gleichung 6 :

$$\begin{aligned}
 (5.3.10) \quad Y_{LM}((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) h_L(\mathcal{G} | \bar{r}-\bar{R}_n|) = \\
 = 4\pi \sum_{L'M'} \sum_{L''M''} C_{LM L'M' L''M''} i^{(-L+L'-L'')} * \\
 * Y_{L'M'}(\bar{r}^0) Y_{L''M''}^*(\bar{R}_n^0) j_{L'}(\mathcal{G}r) h_{L''}(\mathcal{G}R_n)
 \end{aligned}$$

für $r < R_n = |\bar{R}_n|$.

Mit $h_{L''} = y_{L''}$ und

$$(5.3.11) \quad \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} j_{L'}(\mathcal{G}r) = \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} \mathcal{G}^{L'} r^{L'} / ((2L'+1)!!)$$

$$(5.3.12) \quad \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} y_{L''}(\mathcal{G}R_n) = \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} -((2L''-1)!!) / (\mathcal{G}^{L''+1} R_n^{L''+1})$$

folgt im Grenzübergang $\mathcal{G} \rightarrow 0$:

$$\begin{aligned}
 (5.3.13) \quad \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} Y_{LM}((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) (-1)((2L-1)!!) / (\mathcal{G}^{L+1} |\bar{r}-\bar{R}_n|^{L+1}) = \\
 = \lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0} 4\pi \sum_{L'M'} \sum_{L''M''} C_{LM L'M' L''M''} i^{(-L+L'-L'')} Y_{L'M'}(\bar{r}^0) Y_{L''M''}^*(\bar{R}_n^0) * \\
 * \mathcal{G}^{L'} r^{L'} / ((2L'+1)!!) * (-1)((2L''-1)!!) / (\mathcal{G}^{L''+1} R_n^{L''+1})
 \end{aligned}$$

Das geht im $\lim_{\mathcal{G} \rightarrow 0}$ aber nur für $L' = L'' = L$

$$\begin{aligned}
 (5.3.14) \quad Y_{LM}((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) = \\
 = 4\pi \sum_{L'M'} \sum_{L''M''} \delta_{L', L''=L} C_{LM L'M' L''M''} i^{(-L+L'-L'')} * \\
 * (1/((2L-1)!!)) * ((2L''-1)!!) / ((2L'+1)!!) * (r^{L'} / R_n^{L''+1}) * \\
 * Y_{L'M'}(\bar{r}^0) Y_{L''M''}^*(\bar{R}_n^0).
 \end{aligned}$$

Hiervon der sphärisch symmetrische Anteil herausprojiziert - das ist der $L'=0$ Term und wegen der $r^{L'}$ Abhängigkeit also eine Konstante.

Mit der Bemerkung, daß $K_L(\bar{r}^0)$ eine Linearkombination von $Y_{LM}(\bar{r}^0)$ mit verschiedenen M ist, ist der Beweis abgeschlossen.

Also:

$$\begin{aligned}
 (5.3.15) \quad \hat{P}_{L=0} \left[2 \sum_{\bar{R}_n} \sum_L (4\pi / (2L+1)) K_L((\bar{r}-\bar{R}_n)^0) / |\bar{r}-\bar{R}_n|^{L+1} * \right. \\
 * \left. \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{G}_L(r') r'^{L+2} dr' \right] = \\
 = \sum_L (8\pi / (2L+1)) \int_0^{\bar{r}_0} \mathcal{G}_L(r') r'^{L+2} dr' * C_0(L) / (a^{L+1})
 \end{aligned}$$

mit

$$(5.3.16) \quad C_0(L) := \sum_{\bar{R}_n} K_L(\bar{R}_n^0) / ((R_n/a)^{L+1})$$

für $L=0$.

Die Werte fürs fcc-Gitter sind :

L	$C_0(L)$	Anzahl d. Schalen	Repräsent. d. äußersten Schale
4	12.92	356	(16 , 12 , 0)
6	213.08	68	(10 , 0 , 0)
8	157.4525	68	(10 , 0 , 0)
10	9.005364	68	(10 , 0 , 0)

Wie zu erwarten, konvergierte $C_0(4)$ am langsamsten.

5.4 XC - Potential =====

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, werden für Austausch und Korrelation der Dichte Funktional Formalismus (DFF) und die Lokale Dichte Approximation (LDA) verwandt. Der Austauschterm V_x^R enthält relativistische, genauer gesagt quantenelektrodynamische, Korrekturen nach A.H.MacDonald/S.H.Vosko (1977) , im Korrelationsterm V_c nach O.Gunnarsson/B.I.Lundqvist/J.W.Wilkins (1974) sind keine relativistischen Korrekturen berücksichtigt (wegen V_c viel kleiner als V_x im Bereich hoher Dichten, d.h. im relativistischen Bereich) .

$$(5.4.1) \quad V_x^R(\bar{r}) := V_x(\bar{r}) * [-(1/2) + 3 \ln \xi(\bar{r}) / (2\beta(\bar{r})\gamma(\bar{r}))]$$

mit

$$(5.4.2) \quad V_x(\bar{r}) := -2(3/\pi)^{1/3} \rho(\bar{r})^{1/3} \quad \text{in Ry}$$

$$(5.4.3) \quad \hat{p}(\bar{r}) := \hbar/(mc) * (3\pi^2)^{1/3} \rho(\bar{r})^{1/3}$$

$$(5.4.4) \quad \gamma(\bar{r}) := (1 + \beta(\bar{r})^2)^{1/2}$$

$$(5.4.5) \quad \xi(\bar{r}) := \beta(\bar{r}) + \gamma(\bar{r})$$

$$(5.4.6) \quad V_c(\bar{r}) := V_x(r) * [0.05451 * r_s(\bar{r}) * \ln(1 + 11.4/r_s(\bar{r}))]$$

mit

$$(5.4.7) \quad r_s(\bar{r}) := (3/(4\pi\rho(\bar{r})))^{1/3} .$$

Dabei ist $\rho(\bar{r})$ die elektronische Ladungsdichte.

6. Numerische Ergebnisse

Jeder einzelne Selbstkonsistenzzyklus beginnt mit der Berechnung der Energieeigenwerte, Energiegradienten, Wellenfunktionen und Ladungsdichten an den ausgewählten 10 $\bar{k}$ -Punkten in BZ/48., ausgehend vom alten Potential. Hier betragen die Rechenzeiten pro $\bar{k}$ -Punkt 1 min für Energieeigenwerte und Gradienten und etwa 56 min für Wellenfunktionen und Ladungsdichten. Daran schließen sich die $\bar{k}$ -Raum Integrationen zur Bestimmung der Fermienergie und der Gesamtladungsdichte (Summation über alle besetzten Zustände) an. Der letzte Schritt besteht in der Berechnung des neuen Potentials aus der Gesamtladungsdichte und dem Mischen von altem und neuem Potential zur Vermeidung von Oszillationen bei aufeinanderfolgenden Zyklen. Hier wird eine Rechenzeit von 30 min benötigt.

Als Startpotential diente das „Overlapping Charge Density“ (OCD) Potential von N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971), das aus einer Überlagerung atomarer Elektronendichten erhalten wurde, die D.Liberman/J.T.Waber/D.T.Cromer (1965) mit einem selbstkonsistenten Dirac-Fock Verfahren und X_α Austausch mit $\alpha=1$ berechnet hatten.

Alle Größen, die mit diesem Startpotential und dem RMAPW Verfahren berechnet wurden, sollen im folgenden unter „RMAPW“ referiert werden, die sich dagegen auf das selbstkonsistente Potential beziehenden mit „SC-RMAPW“.

Der Selbstkonsistenzzyklus, beginnend mit dem Startpotential, wurde so oft durchlaufen bis die Differenz der Energieeigenwerte zweier aufeinanderfolgender Zyklen kleiner als 0.2 mRy war. Dieses Kriterium wurde nach 12 Zyklen erfüllt. Die Beimischung des neuen Potentials zum alten wuchs linear von 10 % im ersten Zyklus bis auf 90 % im achten Zyklus und blieb dann konstant auf 95 % bis zum zwölften Zyklus.

Für das selbstkonsistente Potential werden die folgenden Ergebnisse diskutiert:

- Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder
- Energieeigenwerte der Rumpfe
- Anisotropie der Fermifläche
- Zustandsdichte
- Formfaktoren und Ladungsdichten.

Die Ergebnisse werden, wo dies möglich ist, mit Experimenten

verglichen und ebenso mit den nachfolgend genannten, gleichzeitig und unabhängig entstandenen selbstkonsistenten Bandstrukturrechnungen:

SC-RASW : T.Takeda (1980), verwendet X_α Austausch
mit $\alpha = 2/3, 0.8, 0.9, 1.0$.

SC-RAPW : A.H.MacDonald et al. (1982), verwenden das gleiche
Austausch- und Korrelationsfunktional wie der Autor.

SC-RLRC : H.Eckhardt et al. (1984), verwenden X_α Austausch
mit $\alpha = 0.85$.

Zu den genannten Verfahren läßt sich in Kürze vergleichend das Folgende sagen: Die RLRC Methode hat von den Ansatzfunktionen her große Ähnlichkeit mit der RLMTO und der RASW Methode. Ein Vorteil dieser RLRC Rechnung gegenüber der LMTO Rechnung von O.Jepsen et al. (1981) liegt in der vollen Berücksichtigung der Spin-Bahn Wechselwirkung und der Tatsache, daß RLRC ohne die ASA-Näherung (Ersetzen der WS-Zelle durch die WS-Kugel) von LMTO auskommt, somit Winkelanteile im Potential besser wiedergegeben werden. Das letzte Argument trifft auch auf die RASW Rechnung von T.Takeda (1980) zu, die ebenfalls die ASA-Näherung verwendet. Ein gewichtiger Nachteil von RLRC ist jedoch in der Unstetigkeit der Wellenfunktionen am Rand der WSZ zu sehen. Die aufwendigeren Methoden RAPW und RMAPW behandeln Winkelanteile im Potential sorgfältiger und liefern zusätzlich noch verlässliche Energiebänder bis etwa 2 Ry oberhalb der Fermienergie. Das RMAPW Verfahren des Autors arbeitet darüberhinaus im Gegensatz zum RAPW Verfahren noch mit vollstetigen Wellenfunktionen (Viererspinoren) am Rand der MT-Kugel.

6.1 Energieeigenwerte der Valenz- und Leitungsbänder

Bild 1 zeigt die RMAPW Bandstruktur der besetzten Bänder auf hochsymmetrischen Richtungen. Bild 2 erweitert die Energieskala der Bandstruktur weit in den Bereich der unbesetzten Bänder hinein (bis knapp 2 Ry über die Fermienergie), was die Interpretation von Experimenten zur winkelaufgelösten Photoemission (ARPES) ermöglicht. Diese beiden Bilder beziehen sich auf das Startpotential. Die Änderungen der Bandstruktur beim Übergang zum selbstkonsistenten Potential sind i.A. von der Größenordnung 10-30 mRy und bei den Maßstäben der beiden Bilder nicht auflösbar, sie sollen daher tabellarisch wiedergegeben werden (Tabelle 4). Diese Unterschiede sind aber für die Topologie der Äquiflächen im Bereich der flachen d-Bänder wesentlich. Global beobachtet man eine Absenkung der besetzten Bänder mit starkem s-Charakter (z.B. 39 mRy bei Γ_6^+ , dem tiefsten Valenzbandeigenwert bei Γ), eine Anhebung der unbesetzten Bänder mit starkem f-Charakter (z.B. 60 mRy bei Γ_6^- , dem hochliegenden ersten unbesetzten Eigenwert bei Γ). Für die besetzten d-Bänder sieht man aus Tabelle 5, daß das oberste Band schwächer gebunden ist und die Breite der d-Bänder zunimmt.

Vergleicht man mit der SC-RAPW Rechnung, so stellt man trotz der Verschiedenheit der Verfahren eine weitgehende Übereinstimmung in den Resultaten fest. Beide Rechnungen verwenden das gleiche Funktional für Austausch- und Korrelationsenergie, jedoch berücksichtigen A.H.MacDonald et al. (1982) in der MT-Kugelstörungstheoretisch noch Winkelanteile zu den kubisch Harmonischen K_4 und K_6 im Potential. Somit kann man die vom Autor hier vorgenommene Vernachlässigung dieser Winkelanteile, also das sogenannte WMT-Modell, als eine vernünftige Näherung bei Gold ansehen. Aus Tabelle 5 entnimmt man in der Spalte SC-RLRC, daß der X_α Austausch mit $\alpha=0.85$ zu einer Absenkung der d-Bänder und einer Verkleinerung der Breite des d-Bandkomplexes in der von den weiter unten diskutierten Experimenten gewünschten Richtung liefert. Trotz dem riesigen Aufwand von 525 $\bar{k}$ -Punkten in BZ/48. bei der $\bar{k}$ -Raum Integration liefert diese RLRC Rechnung aber einen völlig indiskutablen Fermiflächenhals, siehe Abschnitt 6.3 dieser Arbeit. Damit bestätigt sich die schon von T.Takeda (1980) bei Gold getroffene Feststellung, daß es beim X_α Austausch für jede interessierende physikalische Größe ein anderes

„optimales“ α gibt. Hinsichtlich der unbesetzten Bänder bezweifelt der Autor die Konkurrenzfähigkeit von LMT0, RASW und RLRC gegenüber RMAPW oder RAPW. Da T.Takeda (1980) und H.Eckhardt et.al. (1984) aber keine Energieeigenwerte hochliegender Bänder angeben, läßt sich diese Frage hier nicht klären.

Bandstrukturrechnungen werden heute, dank großer experimenteller Fortschritte, häufig mit winkelaufgelösten Photoemissionsexperimenten (ARPES) verglichen, was auch hier geschehen soll. Dieser Vergleich steht aber unter mehreren Vorbehalten, d.h. ist nur sinnvoll bei näherungsweise Gültigkeit folgender Annahmen:

- Vernachlässigung von Matrixelement Effekten
- Vernachlässigung von Selbstenergiekorrekturen bei den Endzustandsbändern
- präzise Lokalisierung bestimmter Übergänge im $\bar{k}$ -Raum.

Das bislang einzige ARPES Experiment bei Gold an einem hochsymmetrischen Punkt, bei Γ , K.A.Mills et al. (1980), zeigt, daß die berechnete Breite der d-Bänder im Vergleich zum Experiment ganz vernünftig herauskommt, das oberste d-Band aber um 25-28 mRy zu schwach gebunden zu sein scheint.

Auf der Λ -Richtung, d.h. zwischen Γ und L, gibt es ein weiteres ARPES Experiment, welches die „Energy Coincidence Method“ (ECM) benutzt, P.Heimann/H.Miosga/H.Neddermeyer (1979). Dieses Experiment beobachtet die besetzten d-Bänder etwa 26 mRy tiefer, das 7. Band (Endzustand) jedoch 3-4 eV (222-294 mRy) höher.

N.E.Christensen (1981b) hat dieses Experiment mit dem Hinweis kritisiert, daß die Winkelauflösung von 5° bei den flachen besetzten d-Bändern von Gold die $\bar{k}$ -Vektoren auf Λ nur mit einer Unschärfe von $\bar{\Gamma}L/3$ lokalisieren. Diesem Argument hat H.Neddermeyer (1981) nach einer kritischen Neuauswertung der ursprünglichen Meßdaten widersprochen und fordert weiterhin eine Absenkung der besetzten d-Bänder um 20 mRy und eine Anhebung des 7. Bandes um 2.9 eV (213 mRy).

Eine Absenkung der besetzten d-Bänder auf der $\bar{\Gamma}X$ -Richtung, der $\bar{\Gamma}K$ -Richtung und der $\bar{\Gamma}L$ -Richtung um etwa 15 mRy verlangt auch das ARPES Experiment von G.V.Hansson/S.A.Flodström (1978), jedoch bei unveränderten Endzustandsbändern.

R.Rosei et al. (1980) stützen hingegen die obige Behauptung von P.Heimann et al. (1980) und H.Neddermeyer (1981) bezüglich der Endzustandsbänder. Ihr Experiment ist wiederum ARPES, aber mit

der „Angle Appearance Method“ (AAM) und nicht auf einer hochsymmetrischen Richtung, sondern auf der Kontour der Fermifläche in der XLK-Ebene. Sie finden für die Differenz von experimenteller Endzustandsenergie E zur theoretischen RAPW-Energie E_t nach N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971), die sich mit den RMAPW-Energien zum Startpotential deckt, einen Ausdruck der Form :

$$(6.1.1) \quad E - E_t \approx \gamma (E_t - E_F) \text{ mit } \gamma = 0.25$$

Bei Kupfer beträgt γ etwa 0.08 und ist von J.F.Janak/A.R.Williams/V.L.Moruzzi (1975) auf Vielteilchenkorrekturen zurückgeführt worden. Die hier vorgelegte selbstkonsistente RMAPW-Rechnung liefert nicht die durch die Experimente geglaubte Absenkung der besetzten d-Bänder um 20 mRy, eher das Gegenteil und die Endzustandsbänder wandern zwar nach oben, z.B. Band 7 um 60 mRy bei Γ und 18 mRy beim Übergang d' auf L im Experiment von P.Heimann et al. (1979), doch gemessen am experimentellen Wert nur geringfügig.

Ein anderer Gesichtspunkt, der häufig diskutiert wird, ist die Breite des „L-gap“, d.h. die Energiedifferenz zwischen 7. und 6. Band bei L. Hier finden piezo-optische Experimente 338 mRy (P.Szepanek/R.Glosser (1974)) bzw. 336 mRy (A.B.Chen/B.Segall (1976)). Die Rechnung liefert fürs Startpotential (RMAPW) 276 mRy, fürs selbstkonsistente Potential (SC-RMAPW) 273 mRy. Mit verfeinertem $\bar{k}$ -Raum Integrationsnetz (28 spezielle Punkte in BZ/48.) und nach drei weiteren vollen SC-Zyklen senkt sich bei L das 6. Band um 38 mRy und erhöht sich das 7. Band um 4 mRy, führt damit zu einem realistischeren „L-gap“ von 315 mRy und einem dadurch besseren Wert für den Fermihals (siehe S.66). Diese Aussage steht allerdings unter dem Vorbehalt, daß aus Rechenzeitgründen die 28 $\bar{k}$ -Punkt Zyklen nicht bezüglich aller Resultate voll auskonvergiert werden konnten, die Tendenz erscheint jedoch vernünftig.

Zusammenfassend möchte der Autor die Vermutung äußern, daß für die gewünschte d-Band Absenkung nichtlokale Terme im Austausch- und Korrelationsfunktional (Gradiententerme der Dichte) verantwortlich sind, die im hier verwendeten lokalen Dichte Funktional Formalismus unberücksichtigt bleiben. Ein (nichtrelativistisches) nichtlokales Austausch- und Korrelationsfunktional wurde von D.C.Langreth/M.J.Mehl (1981) vorgeschlagen, bislang aber nur an atomaren Systemen getestet.

Bei den Endzustandsbändern ist zunächst die experimentelle Situation noch widersprüchlich, jedoch weiß man, daß Selbstenergiekorrekturen sicherlich eine Rolle spielen (G.Grimvall (1970), J.F.Janak et al. (1975), M.Schreiber (1981)).

Bild 1 : Bandstruktur (Valenzbänder)
auf hochsymmetrischen Richtungen,
die durchgezogene Gerade ist die Fermienergie.

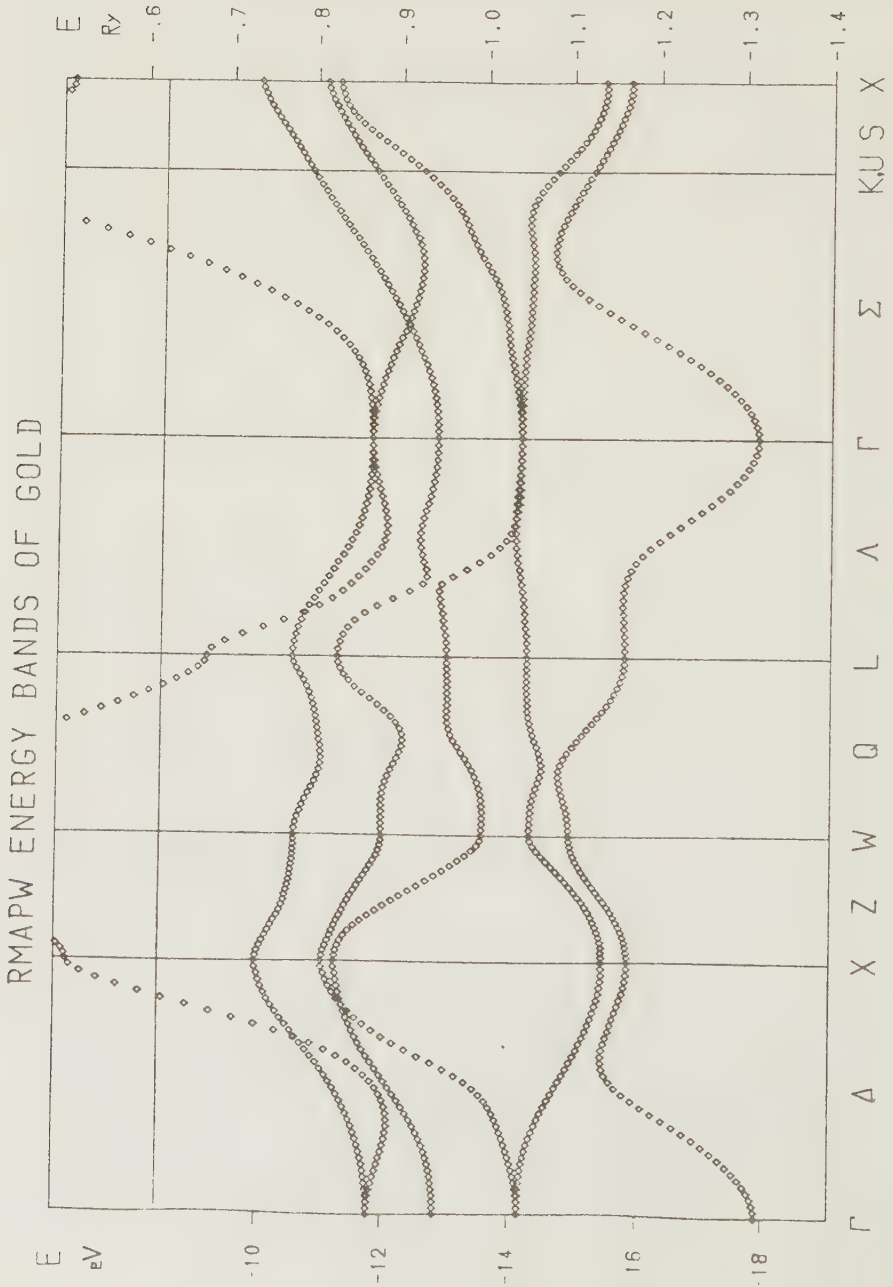


Bild 2 : Bandstruktur (Valenz- und Leitungsbänder)
auf hochsymmetrischen Richtungen,
die durchgezogene Gerade ist die Fermienergie.

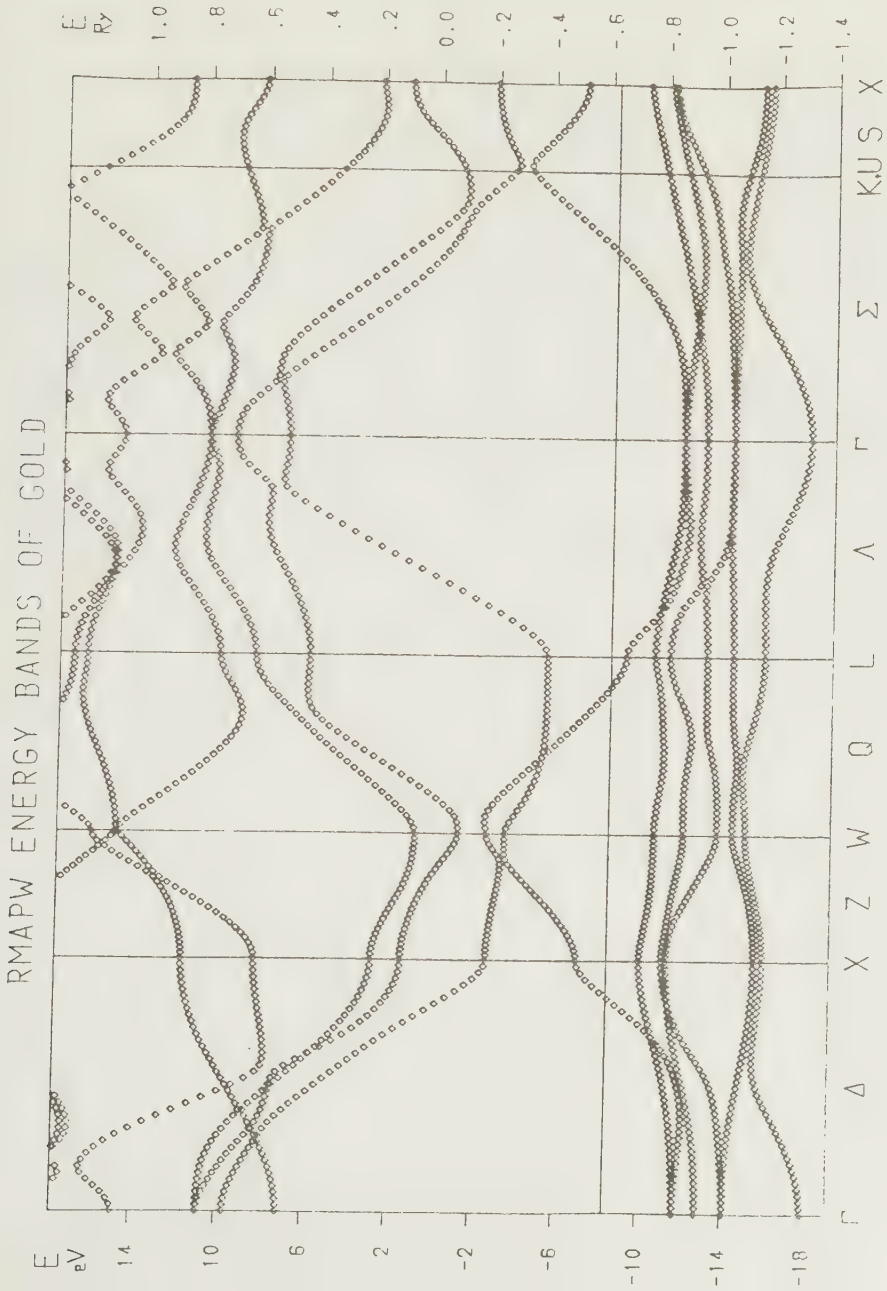


Tabelle 4 : Energieeigenwerte zu RMAPW (1) und
 SC-RMAPW (2) in mRy ($E_F=0$).
 Das Experiment bei Γ ist ARPES von
 K.A.Mills et al. (1980).

Γ									
(1)	-692	-418	-320	-243	1145	1327			
(2)	-731	-417	-330	-236	1205	1421			
Exp.		-434	-327	-261					
X									
(1)	-542	-512	-202	-187	-109	111	429	729	833
(2)	-535	-532	-178	-160	-86	42	424	685	798
W									
(1)	-474	-429	-373	-256	-153	369	435	534	685
(2)	-459	-435	-391	-253	-129	332	400	497	774
L									
(1)	-538	-425	-332	-204	-151	-50	226	1063	1250
(2)	-573	-423	-336	-182	-130	-51	222	1243	1275
K, U									
(1)	-500	-458	-302	-246	-171	301	363	542	968
(2)	-507	-455	-309	-233	-155	264	329	580	941

Tabelle 5 : Lage des obersten besetzten d-Bandes
und Breite der d-Bänder in mRy ($E_F=0$).
Das Experiment bei Γ ist ARPES von
K.A.Mills et al. (1980).

	Exp.	RMAPW	SC-RMAPW	SC-RAPW	SC-RLRC
Lage bei Γ	-261	-243	-236	-233	-249
Breite bei Γ	173	175	181	175	174
Lage bei X		-109	-86	-86	-126
Breite bei X		433	449	464	409
Lage bei W		-153	-129		
Breite bei W		321	330		
Lage bei L		-151	-130	-130	-168
Breite bei L		387	443	435	357
Lage bei K,U		-171	-155		
Breite bei K,U		329	352		

6.2 Energieeigenwerte der Rumpfe =====

Da die relativistischen Korrekturen zum Austauschfunktional nach A.H.MacDonald/S.H.Vosko (1979) bei hoher Elektronendichte repulsiven Charakter haben, erwartet man eine deutliche Energieanhebung der tiefen Rumpfe. Tabelle 6 bestätigt diese Vermutung. Die Spalte Exp. bezieht sich auf XPS (bzw. ESCA) Experimente und wurde J.A.Bearden/A.F.Burr (1967) und K.D.Sevier (1972) entnommen. Dabei wurde als Austrittsarbeit von Gold 0.4 Ry angenommen, siehe J.Hölzl/F.K.Schulte (1979).

Der Vergleich von SC-RMAPW mit SC-RAPW zeigt, mit Ausnahme von 1s, eine sehr gute Übereinstimmung (Differenzen kleiner gleich 20 mRy). Auch die 2 Ry Differenz bei 1s bedeuten nur 0.3%_o. Dies kann man als eine weitere Rechtfertigung des WMT-Modells ansehen, da die störungstheoretische Behandlung von Winkelanteilen im Potential innerhalb der MT-Kugel bei der SC-RAPW Rechnung keine relevanten Effekte verursacht.

Tabelle 6 entnimmt man aber auch, daß das Startpotential (RMAPW) wesentlich besser mit den Experimenten übereinzustimmen scheint als die SC-RMAPW und SC-RAPW Rechnungen. Dem ist entgegenzuhalten, daß bei den 3 theoretischen Rechnungen, im Gegensatz zu den XPS Experimenten, Einteilchenzustände des idealen Kristalls betrachtet werden, die keine Korrekturen für die Wechselwirkung mit dem tiefliegenden Loch berücksichtigen. Insofern ist der Vergleich mit dem Experiment hier nur von beschränkter Aussagekraft.

Tabelle 6 : Rumpfenergien ($E_F - E$) in Ry

Schale	Exp.	RMAPW	SC-RMAPW	SC-RAPW
1s1/2	5932.4	5953.2	5885.4	5883.4
2s1/2	1054.5	1053.7	1038.7	1038.8
2p1/2	1009.0	1012.1	996.6	996.6
2p3/2	875.6	875.72	863.53	863.51
3s1/2	251.3	249.65	245.10	245.10
3p1/2	231.0	230.65	226.11	226.06
3p3/2	201.2	200.43	196.70	196.70
3d3/2	168.0	168.59	165.05	165.03
3d5/2	161.7	162.05	158.69	158.67
4s1/2	55.37	54.47	52.98	52.99
4p1/2	46.91	46.27	44.86	44.88
4p3/2	39.69	38.98	37.79	37.81
4d3/2	25.47	25.46	24.46	24.48
4d5/2	24.14	24.07	23.14	23.16
4f5/2	6.05	6.616	5.963	5.984
4f7/2	5.78	6.319	5.683	5.703
5s1/2	7.52	7.952	7.722	7.739
5p1/2	4.87	5.241	5.062	5.089
5p3/2	3.91	3.953	3.823	3.871

6.3 Anisotropie der Fermifläche

=====

Die relativ gute Beschreibung der Fermifläche darf als ein Erfolg sowohl der RMAPW Methode als auch des (parameterfreien!) relativistischen Austausch- und Korrelationsfunktionals nach A.H.MacDonald/S.H.Vosko (1979) angesehen werden. Tabelle 7 gibt ausgezeichnete Radiusvektoren an und zwar in Einheiten des Fermikugelradius freier Elektronen - dieser ist bei Gold in atomaren Einheiten $k_F^0 = 0.6393$, bzw. in cgs Einheiten $p_F^0 = 1.2741 \cdot 10^{-19} \text{ gcm/s}$.

k_F^{100} bezeichnet die Länge des Radiusvektors auf $\overline{\Gamma X}$, k_F^{110} die Länge des Radiusvektors auf $\overline{\Gamma K}$, k_F^N die Länge des Halsradiusvektors auf $\overline{LK}$, d.h. auf der Oberfläche der BZ (zur Geometrie siehe auch Bild 3, entnommen aus A.H.MacDonald et al. (1982)).

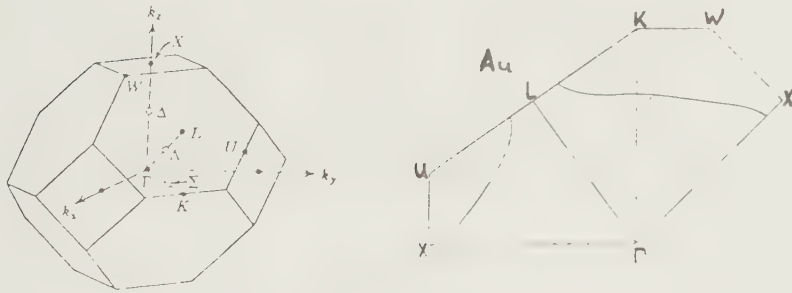
Die experimentellen Werte stammen aus de Haas-van Alphen Messungen von P.T.Coleridge/I.M.Templeton (1972,1982), Exp. 1, und M.R.Halse (1969), Exp. 2, und gehören zu den am besten verifizierten Zahlen über Gold von der experimentellen Seite her. Das Startpotential liefert schon ziemlich vernünftige Ergebnisse, bis auf den zu kleinen Halsradius als Folge des zu kleinen „L-gap“ in der Bandstruktur. Das selbstkonsistente Potential des Autors liefert k_F^{110} exakt, dagegen k_F^{100} zu groß und den Hals zu klein. Eine Suche nach möglichen Ursachen für diesen zu kleinen Hals führte zu drei weiteren vollen SC-Zyklen mit verfeinertem $\bar{k}$ -Raum Integrationsraster (28 spezielle Punkte in BZ/48.) und ergab einen sehr vernünftigen Halsradius, der hier in Klammern angegeben ist (siehe den Vorbehalt bei der Diskussion des „L-gap“ auf S.58). Die SC-RASW Rechnung liefert einen guten Hals bei $\alpha = 0.8$, was aber im Widerspruch steht mit der neuen SC-RLRC Rechnung, die bei $\alpha = 0.85$ (und dem extrem aufwendigen $\bar{k}$ -Raum Integrationsraster von 525 Punkten in BZ/48.) einen 36% zu kleinen Hals fand.

Man sieht hier ein Dilemma des gegenwärtigen Standes der Kunst relativistischer Bandstrukturrechnungen: gute Ansatzfunktionen (z.B. RMAPW) sind sehr zeitaufwendig und erlauben daher keine sehr feinen $\bar{k}$ -Raum Integrationsnetze - einfache Ansatzfunktionen (z.B. RASW, RLRC, RLMT0) sind zwar schnell, erlauben feine $\bar{k}$ -Raum Integrationsnetze, sind aber von den „wahren Wellenfunktionen“ weit entfernt.

Tabelle 7 : Anisotropie der Fermifläche

	k_F^{100}/k_F^0	k_F^{110}/k_F^0	k_F^N/k_F^0
Exp. 1	1.123	0.942	0.179
Exp. 2	1.1306	0.9424	---
RMAPW	1.091	0.953	0.152
SC-RMAPW	1.164	0.942	0.142
			(0.173)
SC-RAPW	1.142	0.950	0.174
SC-RASW, $\alpha=1.0$	1.077	---	0.100
SC-RASW, $\alpha=0.9$	1.099	---	0.149
SC-RASW, $\alpha=0.8$	1.122	---	0.176
SC-RASW, $\alpha=2/3$	1.166	---	0.200
SC-RLRC, $\alpha=0.85$	1.081	0.949	0.115

Bild 3 : Zur Geometrie der Fermifläche bei Gold (fcc)



6.4 Zustandsdichte

Bild 4 zeigt die Zustandsdichte der besetzten Bänder von Gold, die gestrichelte Linie für das Startpotential, die durchgezogene Linie für das selbstkonsistente Potential. Man sieht, wie schon in 6.1 festgestellt wurde, daß der Selbstkonsistenzprozeß mit dem verwendeten Austausch- und Korrelationsfunktional zu einer energetischen Absenkung der sp-Bänder und des tiefsten d-Bandes, aber zu einer leichten Anhebung der mittleren d-Bänder und einer deutlichen Anhebung des obersten d-Bandes führt.

Experimentell zugänglich ist der Wert der Zustandsdichte an der Fermifläche aus Messungen der elektronischen spezifischen Wärme. Es ist üblich die folgende Größe zu betrachten:

$$(6.4.1) \quad \delta/\delta_0 = N(E_F)/N_0(E_F)$$

wobei der Index 0 das freie Elektronengas bedeute.

$$(6.4.2) \quad N_0(E_F) = V/(2\pi^2) * (2m/\hbar^2)^{3/2} * (E_F)^{1/2} \\ = 3.6698 \text{ in a.u. für Gold.}$$

Will man die sehr genauen Messungen von D.L.Martin (1968,1973) mit der Theorie vergleichen, so muß man die Experimente noch um Beiträge von der Elektron-Phonon Wechselwirkung korrigieren. Der diesbezügliche „Phonon-enhancement“ Faktor wurde für Gold zu 1.14 ± 0.05 abgeschätzt (siehe G.Grimvall (1976)). Die Fehlerangaben in Tabelle 8 beziehen sich auf die Unsicherheit dieses Faktors. Unberücksichtigt bleiben Beiträge der Elektron-Elektron Wechselwirkung, die nicht im Quasiteilchen Konzept beschrieben werden können.

Das Startpotential (RMAPW) schneidet am besten ab. Weiter fällt auf, daß SC-RLRC mit $\alpha=0.85$ nicht zwischen den SC-RASW Werten mit $\alpha=0.8$ und $\alpha=0.9$ liegt. Offensichtlich spielen hier Unterschiede in den Verfahren eine bedeutende Rolle. Für SC-RMAPW und SC-RAPW kann man sagen, daß die energetische Anhebung des obersten besetzten d-Bandes wohl die Ursache für die leicht zu großen Werte von $N(E_F)$ sind.

Tabelle 7 : Anisotropie der Fermifläche

	k_F^{100}/k_F^0	k_F^{110}/k_F^0	k_F^N/k_F^0
Exp. 1	1.123	0.942	0.179
Exp. 2	1.1306	0.9424	---
RMAPW	1.091	0.953	0.152
SC-RMAPW	1.164	0.942	0.142
			(0.173)
SC-RAPW	1.142	0.950	0.174
SC-RASW, $\alpha=1.0$	1.077	---	0.100
SC-RASW, $\alpha=0.9$	1.099	---	0.149
SC-RASW, $\alpha=0.8$	1.122	---	0.176
SC-RASW, $\alpha=2/3$	1.166	---	0.200
SC-RLRC, $\alpha=0.85$	1.081	0.949	0.115

Bild 3 : Zur Geometrie der Fermifläche bei Gold (fcc)

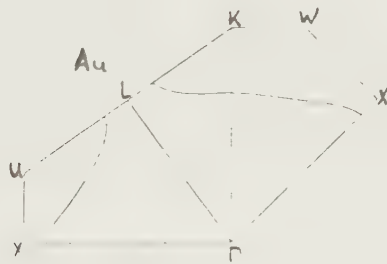
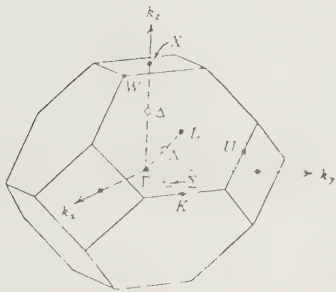
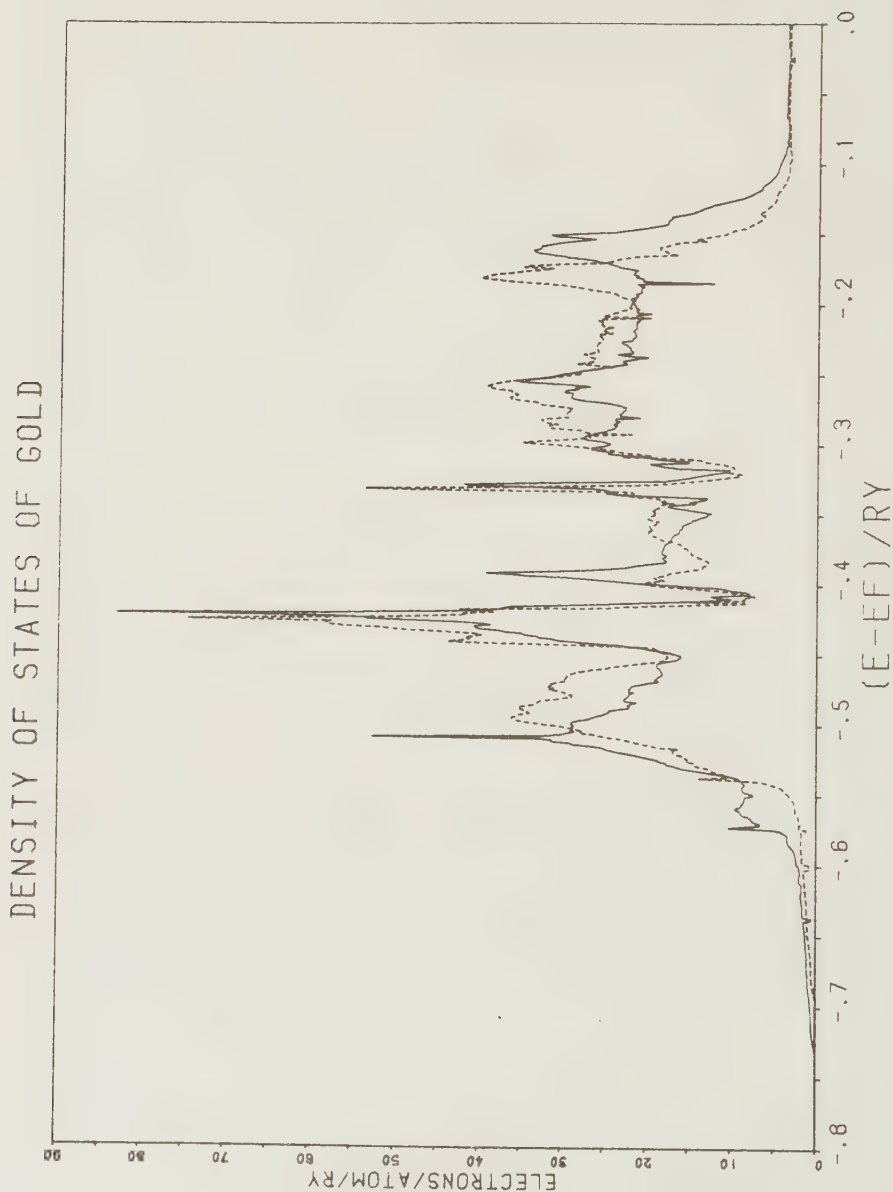


Tabelle 8 : $J/J_0 = N(E_F)/N_0(E_F)$

D.L.Martin (1968)	0.954 $\pm$ 0.046
D.L.Martin (1973)	0.953 $\pm$ 0.042
RMAPW	0.986
SC-RMAPW	1.048
SC-RAPW	1.052
SC-RASW, ≈ 1.0	0.561
SC-RASW, ≈ 0.9	0.600
SC-RASW, ≈ 0.8	0.821
SC-RASW, $\approx 2/3$	1.071
SC-RLRC, ≈ 0.85	0.988

Bild 4 : Zustandsdichte
 zum Startpotential (gestrichelt)
 zum SC-Potential (durchgezogen)



6.5 Formfaktoren und Ladungsdichten

Gemäß dem Dichte Funktional Formalismus (DFF) sollte die Elektronendichte als die Basisvariable, neben der Gesamtenergie, die best fundierte Größe der selbstkonsistenten Bandstrukturrechnung sein. Bild 5 zeigt die Rumpfladungsdichte (1s-4d) im Bereich I, dem Innern der MT-Kugel, Bild 6 den sphärischen Teil der restlichen Ladungsdichte (4f-6s), die Bilder 7,8,9,10 die Radialanteile der Ladungsdichte (4f-6s) bezüglich einer Winkelabhängigkeit nach den kubisch Harmonischen K_4 , K_6 , K_8 , K_{10} . Die elektronische Gesamtladungsdichte bestimmt in der „Lokalen Dichte Approximation“ (LDA) des DFF das Austausch- und Korrelationsfunktional. Für die selbstkonsistente Ladungsdichte zeigt Bild 11 das relativistische Austauschpotential (durchgezogene Kurve), zum Vergleich das in Kernnähe stärker attraktive nichtrelativistische Austauschpotential (gestrichelte Kurve) sowie das Korrelationspotential (gepunktete Kurve). Wegen der Singularität der relativistischen s-Wellenfunktionen am Ursprung ist als Ordinate jeweils $r \cdot V(r)$ aufgetragen. In Tabelle 9 sind die Koeffizienten der fouriertransformierten elektronischen Ladungsdichte, der sogenannten Formfaktoren, angegeben.

Experimentelle Werte für die Formfaktoren von Gold sind zur Zeit nicht bekannt. J.R.Schneider/N.K.Hansen/H.Kretschmer (1981) berichten in ihrer Arbeit über Comptonstreuung an Einkristallen über stark zunehmende experimentelle Schwierigkeiten mit wachsender Kernladungszahl, so daß wohl Kupfer im Augenblick eine obere Grenze darstellt.

Dennoch seien die Zahlen für die selbstkonsistente elektronische Ladungsdichte hier wiedergegeben. Spalte 1 zeigt den jeweiligen reziproken Gittervektor (in Einheiten von $2\pi/a$), Spalte 2 die Formfaktoren für die tiefen Rumpfe (1s-4d) und Spalte 3 die Gesamtformfaktoren (1s-6s). Daß die nichtspärischen Anteile der Ladungsdichte eine Rolle spielen, erkennt man z.B. an der Aufhebung der Entartung der Formfaktoren zu betragsgleichen Gittervektoren (etwa 333 und 511).

Bild 5 : Rumpfladungsdichte (1s-4d)

CORE ELECTRON DENSITY OF GOLD

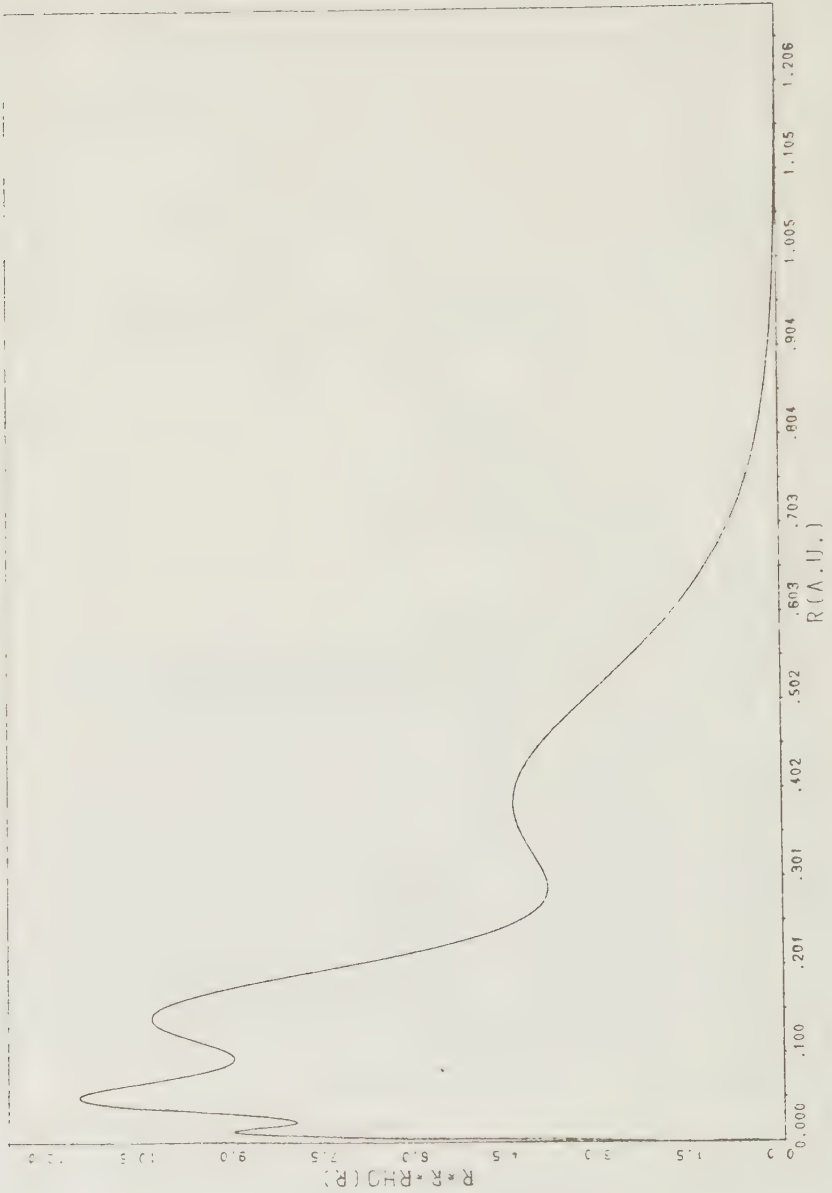


Bild 6 : Sphärischer Teil der Ladungsdichte (4f-6s)

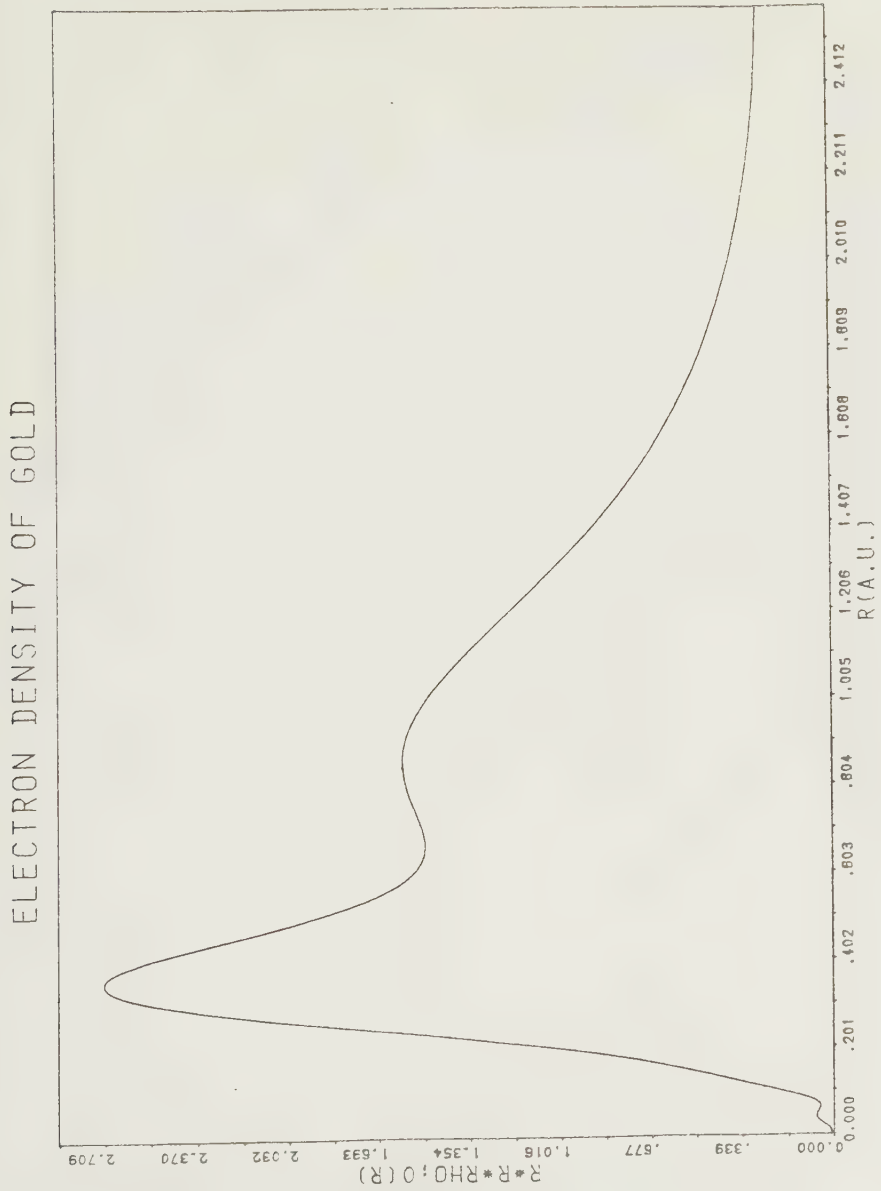


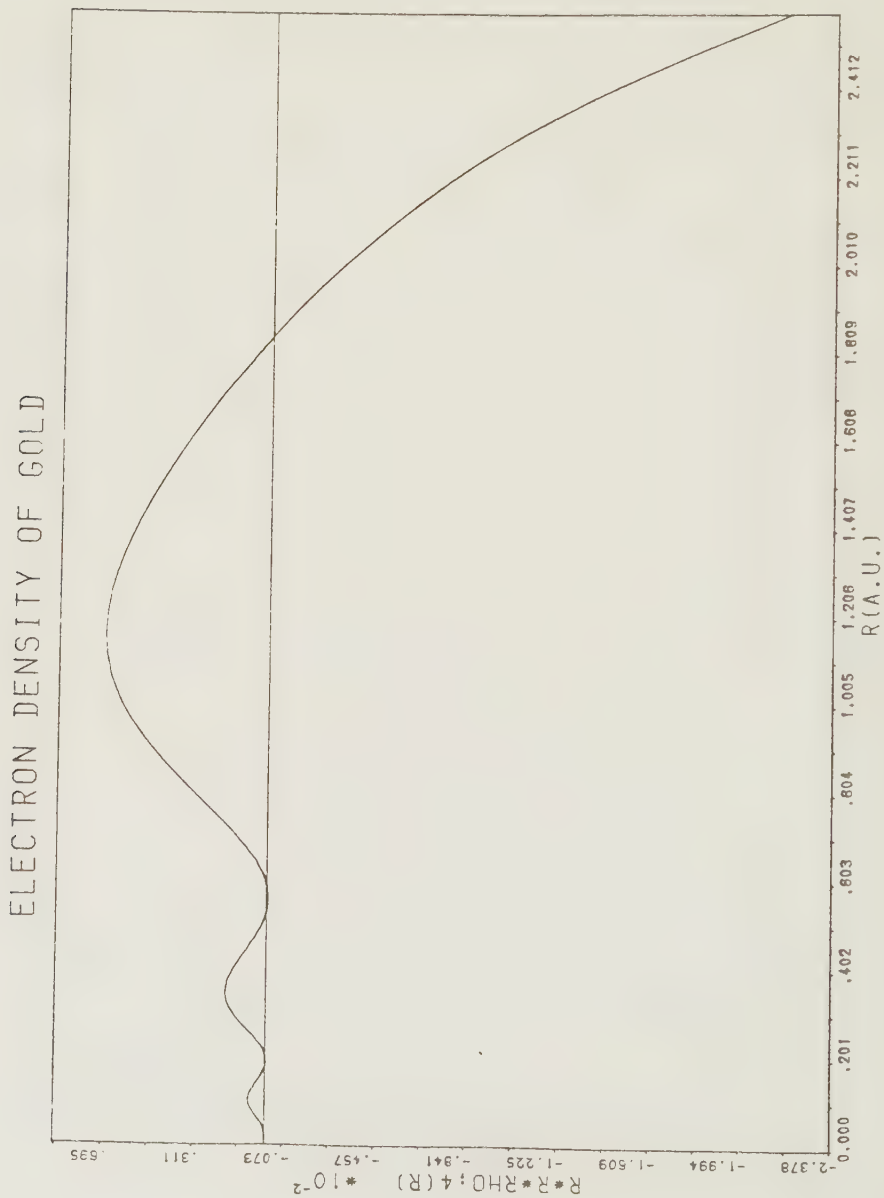
Bild 7 : Radialanteil der K_{II} Ladungsdichte (4f-6s)

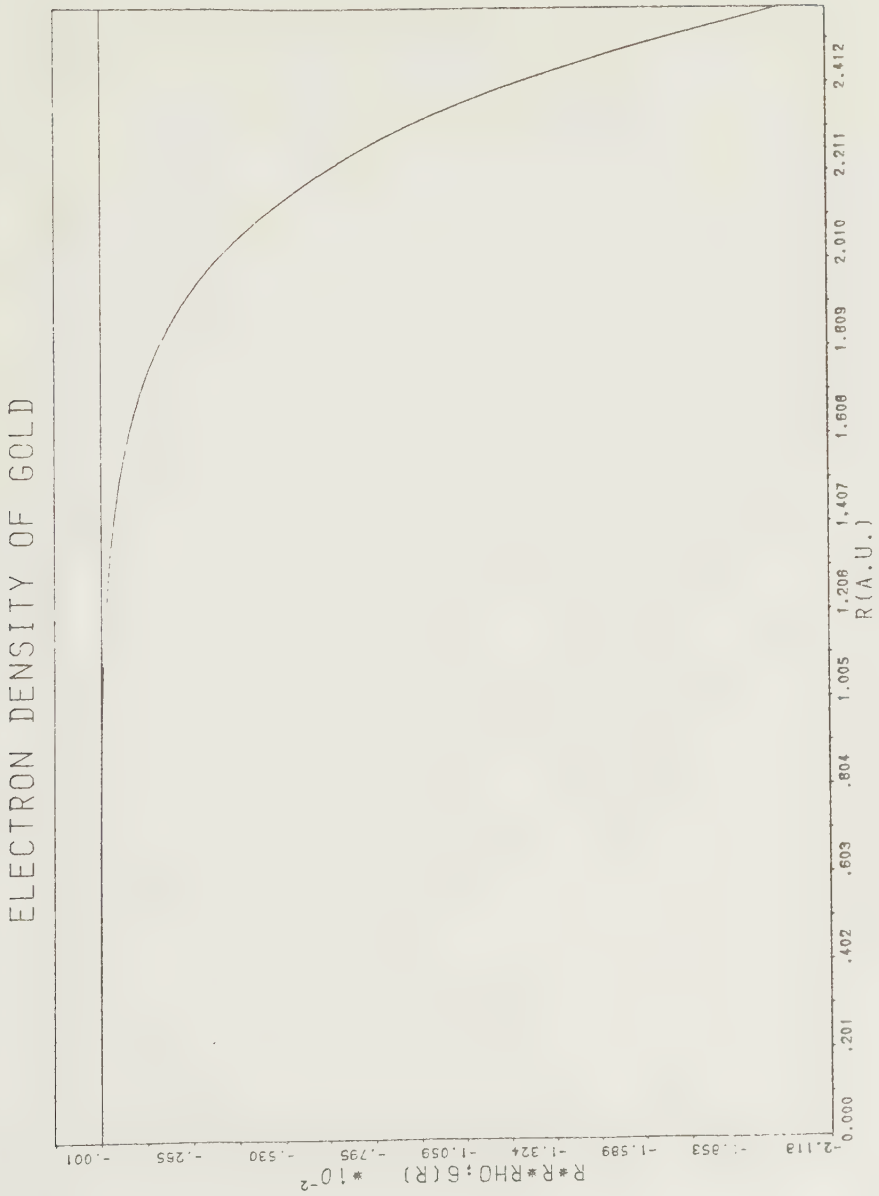
Bild 8 : Radialanteil der K_6 Ladungsdichte (4f-6s)

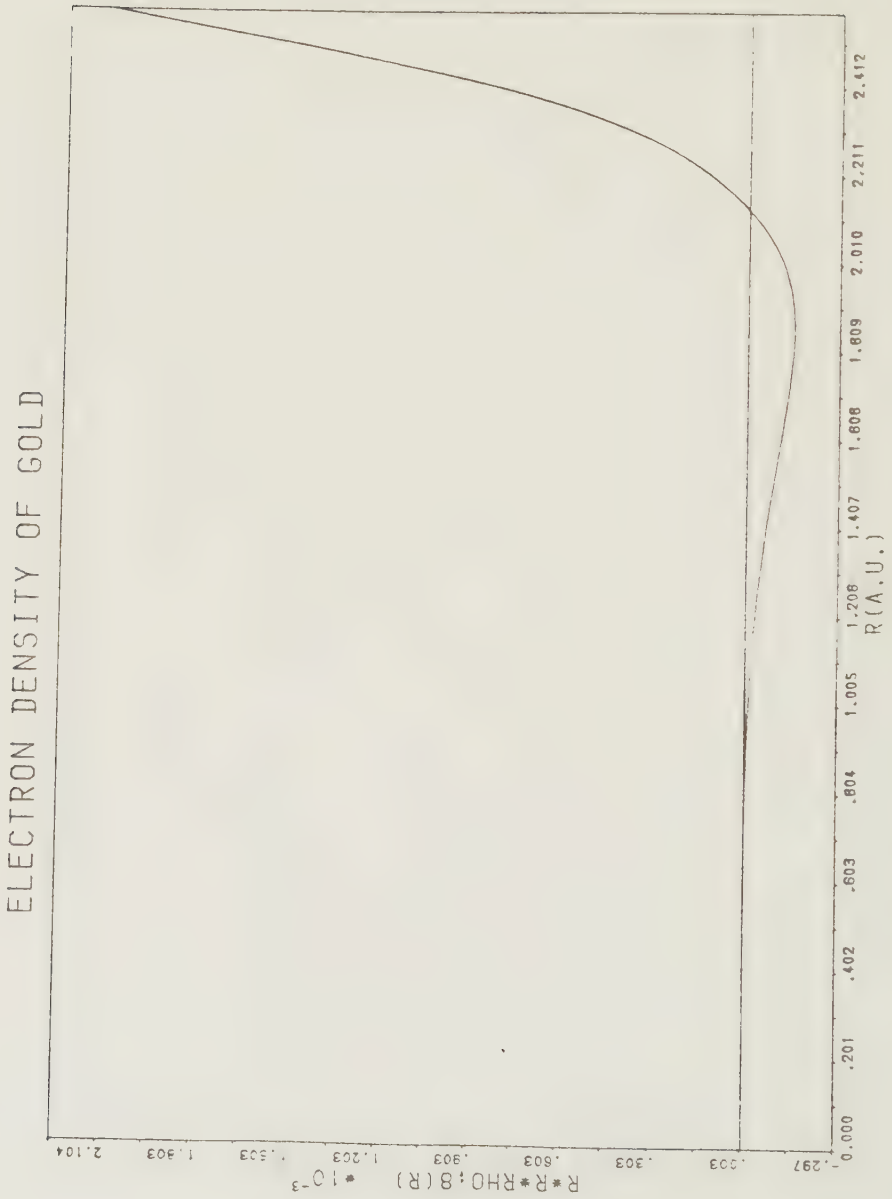
Bild 9 : Radialanteil der K_8 Ladungsdichte (4f-6s)

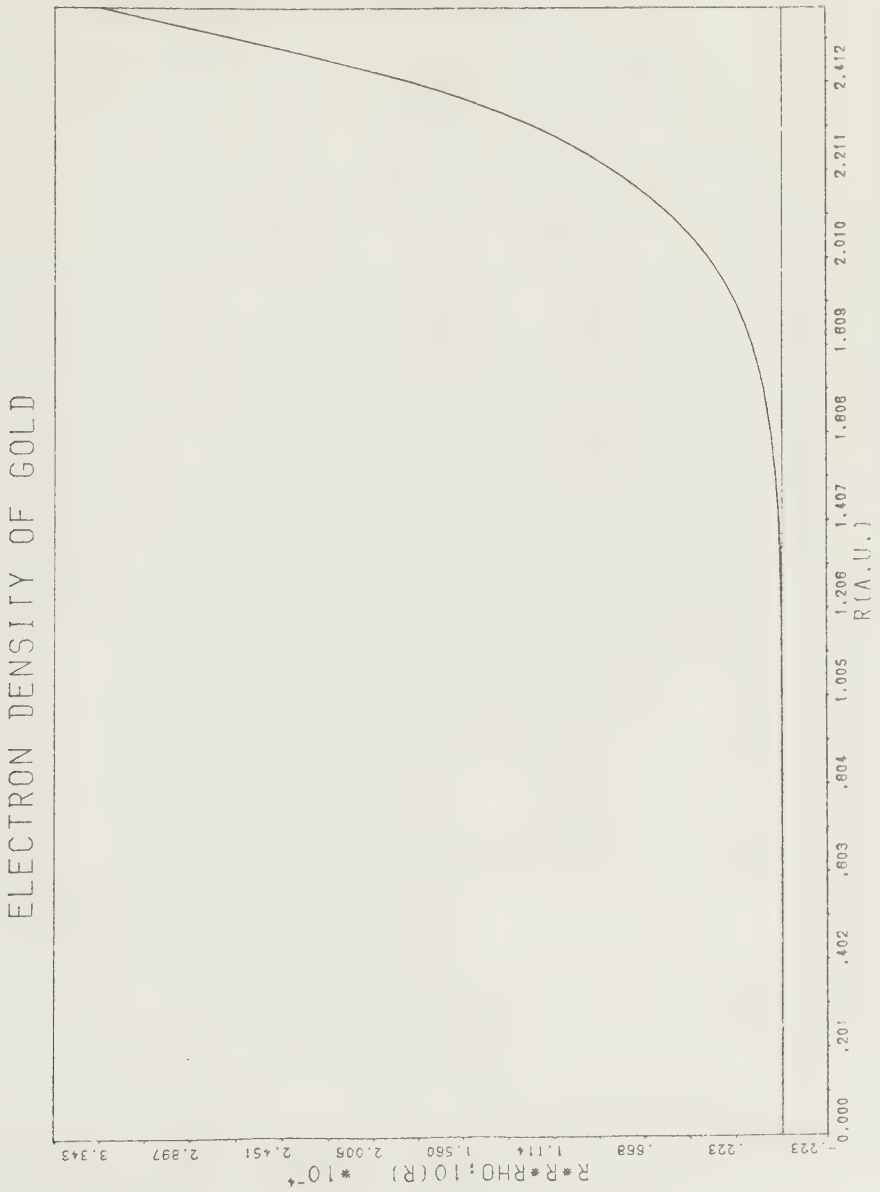
Bild 10 : Radialanteil der K_{10} Ladungsdichte (4f-6s)

Bild 11 : Austausch- und Korrelationspotential
 nichtrelativistischer Austausch (gestrichelt)
 relativistischer Austausch (durchgezogen)
 Korrelation (gepunktet)

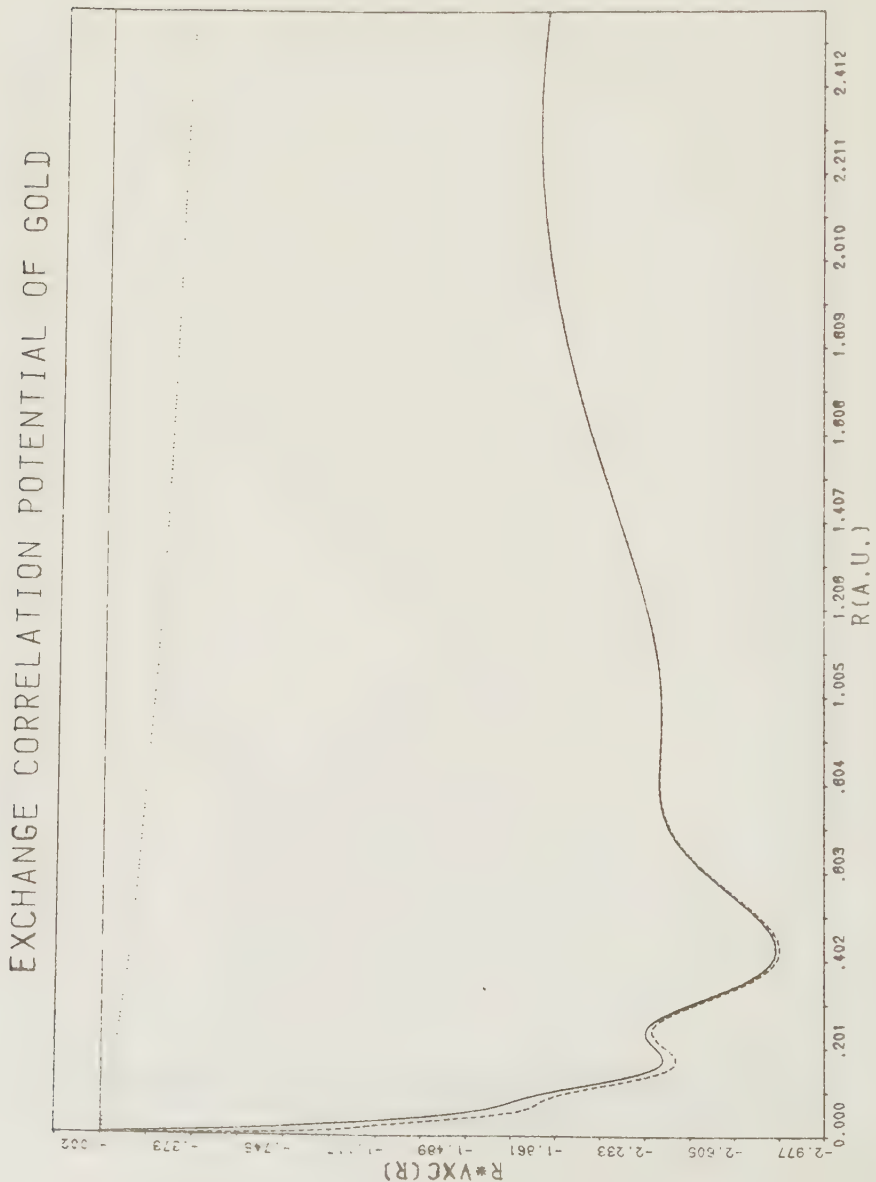


Tabelle 9 : Formfaktoren

Rez. Gittervektor	(1s-4d)	(1s-6s)
1 1 1	44.447	66.037
2 0 0	43.951	63.309
2 2 0	42.064	55.943
3 1 1	40.747	52.138
2 2 2	40.325	51.046
4 0 0	38.720	47.395
3 3 1	37.597	45.110
4 2 0	37.238	44.457
4 2 2	35.867	42.044
3 3 3	34.906	40.475
5 1 1	34.906	40.509
4 4 0	33.421	38.230
5 3 1	32.596	37.039
4 4 2	32.331	36.653
6 0 0	32.331	36.683
6 2 0	31.318	35.260
5 3 3	30.605	34.269
6 2 2	30.377	33.969
4 4 4	29.501	32.781
5 5 1	28.884	31.966
7 1 1	28.884	31.979
6 4 0	28.685	31.706
6 4 2	27.925	30.702
5 5 3	27.389	29.996
7 3 1	27.389	30.003
8 0 0	26.554	28.914

Anhang A 1 : Kubisch Harmonische

Es werden die kubisch Harmonischen nach H.Bross (1960) verwendet.

Seien ϑ und φ die Polarkoordinaten von $\vec{r}^0$ auf der Einheitskugel und $z := \cos(\vartheta)$:

$$\begin{aligned} K_0(r^0) &:= \alpha_{0,0} P_0(z) = 1 \\ K_4(r^0) &:= \alpha_{4,0} P_4(z) + \alpha_{4,4} P_4^4(z) \cos(4\varphi) \\ K_6(r^0) &:= \alpha_{6,0} P_6(z) + \alpha_{6,4} P_6^4(z) \cos(4\varphi) \\ K_8(r^0) &:= \alpha_{8,0} P_8(z) + \alpha_{8,4} P_8^4(z) \cos(4\varphi) \\ &\quad + \alpha_{8,8} P_8^8(z) \cos(8\varphi) \\ K_{10}(r^0) &:= \alpha_{10,0} P_{10}(z) \\ &\quad + \alpha_{10,4} P_{10}^4(z) \cos(4\varphi) \\ &\quad + \alpha_{10,8} P_{10}^8(z) \cos(8\varphi) \end{aligned}$$

mit den Koeffizienten $\alpha_{i,j}$:

$$\begin{aligned} \alpha_{0,0} &= \alpha_{4,0} = \alpha_{6,0} = \alpha_{8,0} = \alpha_{10,0} = 1 \quad , \\ \alpha_{4,4} &= 1/168 \quad , \quad \alpha_{6,4} = -1/360 \quad , \\ \alpha_{8,4} &= 1/5940 \quad , \quad \alpha_{8,8} = 1/3991680 \quad , \\ \alpha_{10,4} &= -1/5460 \quad , \quad \alpha_{10,8} = -1/23587200 \quad . \end{aligned}$$

Die P_n bzw. P_n^m sind die entsprechenden Legendre Polynome bzw. Legendre Funktionen (M.Abramowitz/I.A.Stegun (1970), S.782):

$$\begin{aligned} P_0(z) &:= 1 \\ P_4(z) &:= (1/8)(35z^4 - 30z^2 + 3) \\ P_6(z) &:= (1/16)(231z^6 - 315z^4 + 105z^2 - 5) \\ P_8(z) &:= (1/128)(6435z^8 - 12012z^6 + 6930z^4 - 1260z^2 + 35) \\ P_{10}(z) &:= (1/256)(46189z^{10} - 109395z^8 + 90090z^6 \\ &\quad - 30030z^4 + 3465z^2 - 63) \\ P_4^4(z) &:= 105(1-z^2)^2 \\ P_6^4(z) &:= (1/2)(1-z^2)^2(10395z^2 - 945) \\ P_8^4(z) &:= (1/8)(1-z^2)^2(675675z^4 - 270270z^2 \\ &\quad + 10395) \\ P_8^8(z) &:= 2027025(1-z^2)^4 \\ P_{10}^4(z) &:= (1/16)(1-z^2)^2(14549535z^6 \\ &\quad - 11486475z^4 + 2027025z^2 - 45045) \\ P_{10}^8(z) &:= (1/2)(1-z^2)^4(654729075z^2 \\ &\quad - 34459425) \end{aligned}$$

Diese kubisch Harmonischen sind unnormiert.

Für die Normierungsfaktoren ergibt sich unschwierig :

$$\begin{aligned}
 (A1.1) \quad N_n &= (1/4\pi) \int K_n(\vec{r}^0) K_n(\vec{r}^0) d\Omega = \\
 &= \sum_{m \geq 0} ((1+\delta_{m,0})/2) (\alpha_{n,m})^2 * \\
 &\quad * (n+m)! / ((2n+1)(n-m)!)
 \end{aligned}$$

Also :

$$\begin{aligned}
 N_1 &= 1 , \\
 N_4 &= 4/21 , \\
 N_6 &= 8/13 , \\
 N_8 &= 64/561 , \\
 N_{10} &= 128/455 .
 \end{aligned}$$

Anhang A 2 : Anmerkung zum Abbruch der Fourierentwicklung

Beim MAPW- bzw. RMAPW-Verfahren berücksichtigt man für jedes $\bar{k} \in \text{BZ}$ alle Gittervektoren mit

$$(A2.1) \quad |\bar{k} + \bar{k}^i|^2 \leq q_{\max}^2,$$

d.h. bezüglich jedes $\bar{k} \in \text{BZ}$ rechnet man mit abgeschlossenen Schalen. Der Vorteil ist, daß unter der Punktgruppe äquivalente $\bar{k}$ -Punkte die gleichen Abbruchfehler aufweisen, d.h. also zu gleichen Energieeigenwerten und Wellenfunktionen führen.

Bis zu welchen Schalen von reziproken Gittervektoren muß man dann bei der Berechnung der Elektronendichte gehen?

Mit

$$|\bar{k} + \bar{k}^i|^2 \leq q_{\max}^2 \quad \text{und} \quad |\bar{k} + \bar{k}^j|^2 \leq q_{\max}^2$$

gilt

$$(A2.2) \quad |\bar{k}^i - \bar{k}^j|^2 \leq (2q_{\max})^2.$$

Beweis :

Mit der Parallelogramm Gleichung

$$(A2.3) \quad \|f+g\|^2 + \|f-g\|^2 = 2(\|f\|^2 + \|g\|^2)$$

folgt :

$$\begin{aligned} |\bar{k}^i - \bar{k}^j|^2 &= |(\bar{k} + \bar{k}^i) - (\bar{k} + \bar{k}^j)|^2 = \\ &= 2|\bar{k} + \bar{k}^i|^2 + 2|\bar{k} + \bar{k}^j|^2 - |(\bar{k} + \bar{k}^i) + (\bar{k} + \bar{k}^j)|^2 \leq \\ &\leq 4q_{\max}^2 - |(\bar{k} + \bar{k}^i) + (\bar{k} + \bar{k}^j)|^2 \leq \\ &\leq (2q_{\max})^2, \quad \text{q.e.d.} \end{aligned}$$

Literaturverzeichnis

=====

- Abramowitz, M./Stegun, I.A. (1970). "Handbook of Mathematical Functions", 7.ed., New York: Dover Publications Inc.
- Andersen, O.K. (1971). In: "Computational Methods in Band Theory", New York: Plenum Press.
- Andersen, O.K. (1975). Phys.Rev. B 12,3060.
- Bearden, J.A./Burr, A.F. (1967). Rev.Mod.Phys. 39,125.
- Betz, M.E. (1976). Diplomarbeit LMU München.
- Bross, H. (1960). Z.Naturforschg. 15a,859.
- Bross, H. (1964). Phys.Kond.Mat. 3,119.
- Bross, H. (1968). Helv.Phys.Acta 41,717.
- Bross, H./Hofmann, I. (1969). Z.Physik 229,123.
- Bross, H./Bohn, G./Meister, G./Schubö, W./Stöhr, H. (1970). Phys.Rev. B 2,3098.
- Bross, H. (1976). Verhandlungen der DPG , VI,11,621.
- Bross, H. (1977). Z.Physik B 28,173.
- Bross, H. (1978). J.Phys. F 8,2631.
- Bross, H. (1980). Persönliche Mitteilung.
- Bross, H. (1981). Persönliche Mitteilung.
- Burdick, G.A. (1963). Phys.Rev. 129,138.
- Chaci, D.J./Cohen, M.L. (1973). Phys.Rev. B 8,5747.
- Chen, A.B./Segall, B. (1976). Sol.St.Comm. 18,149.
- Christensen, N.E./Seraphin, B.O. (1971). Phys.Rev. B 4,3321.
- Christensen, N.E. (1976). Phys.Rev. B 13,2698.
- Christensen, N.E. (1978a). Persönliche Mitteilung.
- Christensen, N.E. (1978b). J.Phys. F 8,L51.
- Christensen, N.E. (1979). Phys.Rev. B 20,3205.
- Christensen, N.E. (1981a). Phys.Rev. B 24,2263.
- Christensen, N.E. (1981b). Sol.St.Comm. 37,57.
- Christensen, N.E. (1981c). Sol.St.Comm. 38,309.
- Coleridge, P.T./Templeton, I.M. (1972). J.Phys. F 2,643.
- Coleridge, P.T./Templeton, I.M. (1982). Phys.Rev. B 25,7818.
- Conolly, J.W.D./Johnson, K.H. (1970). Semi-Annual Progress Report 72,19; Solid State and Molecular Theory Group: MIT Cambridge/Massachusetts.
- Zitiert nach: N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971).
- Eckardt, H./Fritsche, L./Norfke, J. (1984). J.Phys. F 14,97.
- Elyashar, N./Koelling, D.D. (1976). Phys.Rev. B 13,5362.
- Elyashar, N./Koelling, D.D. (1977). Phys.Rev. B 15,3620.

- Fehlberg, E. (1969). Computing 4, 93.
- Ferreira, L.G./Perreira, J.R./Lida, D./Agostinho, A. (1974).
J. Phys. C 7, 1076.
- Fetter, A.L./Walecka, J.D. (1971). "Quantum Theory of
Many-Particle Systems", New York: McGraw Hill.
- Feynman, R.A. (1939). Phys. Rev. 56, 340.
- Gilat, G./Raubenheimer, L.J. (1966). Phys. Rev. 144, 390.
- Gmal, R. (1983). Diplomarbeit LMU München.
- Grimvall, G. (1970). Phys. Kondens. Mater. 11, 279.
- Grimvall, G. (1976). Phys. Scr. 14, 63.
- Gunnarsson, O./Lundqvist, B.I./Wilkins, J.W. (1974).
Phys. Rev. B 10, 1319.
- Halse, M.R. (1969). Phil. Trans. R. Soc. 265, 507.
- Hansson, G.V./Flodström, S.A. (1978). Phys. Rev. B 18, 1572.
- Hedin, L./Lundqvist, B.I. (1971). J. Phys. C 4, 2064.
- Heimann, P./Miosga, H./Neddermeyer, H. (1979).
Sol. St. Comm. 29, 463.
- Heine, V. (1963). Proc. Phys. Soc. 81, 300.
- Hellmann, H. (1937). "Einführung in die Quantenchemie",
S. 61, Leipzig: F. Deuticke.
- Herring, C. (1937). Phys. Rev. 52, 361.
- Hölzl, J./Schulte, F.K. (1979). Springer Tracts
in Modern Physics 85, 86; New York: Springer.
- Hofmann, I. (1968). Diplomarbeit LMU München.
- Hohenberg, P./Kohn, W. (1964). Phys. Rev. 136, B864.
- Janak, J.F./Williams, A.R./Moruzzi, V.L. (1975).
Phys. Rev. B 11, 1522.
- Jepsen, O./Glötzel, D./Mackintosh, A.R. (1981).
Phys. Rev. B 23, 2684.
- John, F. (1978). "Partial Differential Equations",
3. ed., New York: Springer.
- Kaufman, L.C. (1975). ACM TOMS 1(3), 271.
- Koelling, D.D. (1981). Rep. Prog. Phys. 44, 139.
- Kohn, W. (1959). Phys. Rev. 115, 809.
- Kohn, W./Sham, L.J. (1965). Phys. Rev. 140, A1133.
- Kohn, W./Vashishta, P. (1980). "Physics of Solids
and Liquids, vol. 2, Theory of Inhomogeneous
Electron Gas", ed. by S. Lundqvist/N.H. March.
Zitiert nach D.D. Koelling (1981).
- Kramers, H.A. (1930). Koninkl. Ned. Akad. Wetenschap.,

- Proc. 33,959.
- Kupratakuln, S. (1970). J.Phys. F 3,109.
- Langreth, D.C./Mehl, M.J. (1981). Phys.Rev.Lett. 47,446.
- Liberman, D./Waber, J.T./Cromer, D.T. (1965).
Phys.Rev. 137,A27.
- Zitiert nach N.E.Christensen/B.O.Seraphin (1971).
- Loucks, T.L. (1967). „Augmented Plane Wave Method“,
New York: W.A.Benjamin, Inc.
- MacDonald, A.H./Vosko, S.H. (1979). J.Phys. C 12,2977.
- MacDonald, A.H./Daams, J.M./Vosko, S.H./Koelling, D.D. (1981).
Phys.Rev. B 23,6377.
- MacDonald, A.H./Daams, J.M./Vosko, S.H./Koelling, D.D. (1982).
Phys.Rev. B 25,713.
- Marcus, P.M./Jepsen, D.W. (1968). Phys.Rev.Lett. 20,925.
- Martin, D.L. (1968). Phys.Rev. 170,650.
- Martin, D.L. (1973). Phys.Rev. B 8,5357.
- Mattheis, L.F./Wood, J.H./Switendick, A.C. (1968).
In: „Methods in Computational Physics“,
New York: Academic Press.
- Mills, K.A./Davis, R.F./Kevan, S.D./Thornton, G./Shirley, D.A.
(1980). Phys.Rev. B 22,581.
- Moler, C.B./Stewart, G.W. (1973). SIAM J.Numer.Anal. 10,241.
- Morse, P.M./Feshbach, H. (1953). „Methods of Theoretical
Physics“, New York: McGraw Hill.
- Neddermeyer, H. (1981). Sol.St.Comm. 40,809.
- Rajagopal, A.K./Callaway, J. (1973). Phys.Rev. B 7,1912.
- Rajagopal, A.K. (1978). J.Phys. C 11,L943.
- Ramana, M.V./Rajagopal, A.K. (1981). J.Phys. C 14,4291.
- Ramchandani, M.G. (1970). J.Phys. F 3,1.
- Reinsch, C. (1980). Persönliche Mitteilung.
- Rose, M.E. (1961). „Relativistic Electron Theory“,
New York: John Wiley and Sons, Inc.
- Rosei, R./Lässer, R./Smith, N.V./Benbow, R.L. (1980).
Sol.St.Comm. 35,979.
- Roth-Seefried, H./Bross, H. (1977). Z.Phys. B 26,125.
- Scharpf, D. (1963). Diplomarbeit TH Stuttgart.
- Schneider, J.R./Hansen, N.K./Kretschmer, H. (1981).
Acta Crystallogr. A 37,711.
- Schreiber, M. (1981). Dissertation LMU München.
- Schreiber, M. (1982). Persönliche Mitteilung.

- Schreiber, M./Bross, H. (1983). J.Phys. F 13, 1895.
- Sevier, K.D. (1972). „Low Energie Electron Spectrometry“;
New York: John Wiley and Sons.
- Sham, L.J./Kohn, W. (1966). Phys.Rev. 145, 561.
- Slater, J.C. (1951). Phys.Rev. 81, 385.
- Slater, J.C./de Cicco, P. (1963). Quarterly Progress
Report 50, 46. Solid State and Molecular Theory
Group, MIT Cambridge/Massachusetts.
- Smith, B.T./Boyle, J.M./Garbow, B.S./Ikebe, Y./Klema, V.C./
Moler, C.B. (1974). „Matrix Eigensystem Routines -
EISPACK Guide“, Berlin: Springer.
- Sommers, C.B./Amar, H. (1969). Phys.Rev. 188, 1117.
- Soven, P. (1965). Phys.Rev. 137, A1706.
- Stoddart, J.C./Davis, K. (1982). Sol.St.Comm. 42, 147.
- Stöhr, H. (1982). Persönliche Mitteilung.
- Stoer, J. (1972). „Einführung in die Numerische
Mathematik I“, Berlin: Springer.
- Stoer, J./Bulirsch, R. (1973). „Einführung in die
Numerische Mathematik II“, Berlin: Springer.
- Stolz, H. (1974). „Einführung in die Vielelektronen-
theorie der Kristalle“, Berlin: Akademie Verlag,
bzw. Düsseldorf: Bertelsmann (1975).
- Swirls, B. (1935). Proc.Roy.Soc. 151, 625.
- Szcepanek, P./Glosser, R. (1974). Sol.St.Comm. 15, 1425.
- Takeda, T. (1980). J.Phys. F 10, 1135.
- Theophilou, A.K. (1979). J.Phys. C 12, 5419.
- Tinkham, M. (1964). „Group Theory And Quantum Mechnics“,
New York: McGraw Hill.
- Wachutka, G. (1978). Diplomarbeit LMU München.
- Wachutka, G. (1979). Persönliche Mitteilung.
- Wigner, E.P. (1932). Göttinger Nachrichten,
Math.-Physik.Kl., 546.
- Wilkinson, J.H. (1965). „The Algebraic Eigenvalue
Problem“, Oxford: Clarendon Press.
- Wilkinson, J.H./Reinsch, C. (1971). „Handbook for Auto-
matic Computation II“, Berlin: Springer.

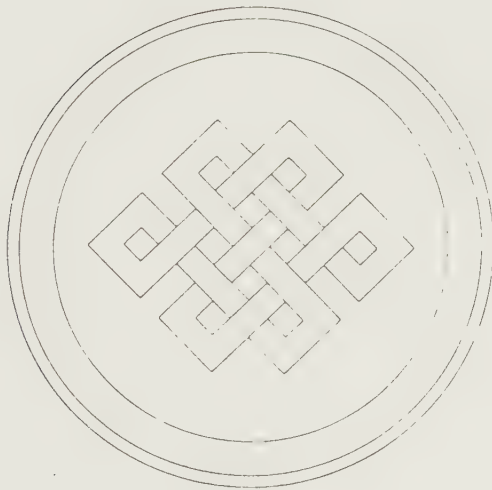
Der Autor möchte sich ganz herzlich bei Prof. Dr. H. Bross für die interessante Themenstellung und die in zahlreichen Diskussionen gezeigte stete Unterstützung bedanken.

Darüberhinaus dankt der Autor seinen Kollegen Dr. M. Schreiber, Dr. H. Stöhr und Dipl. Phys. G. Wachutka für viele hilfreiche Gespräche und Anregungen, sowie dem Leibnitz Rechenzentrum (LRZ), das die umfangreichen numerischen Rechnungen ermöglichte.

Ein „danke schön“ besonderer Art geht an die Eltern
und an die Freundinnen

Ma Amrit Abhar (Elke Horsinka) und
Ma Deva Samvedan (Barbara Hasskarl).

H A L E L U J A B H A G W A N !



Lebenslauf

=====

Friedrich Bernhard Schiekell

geboren am 11.12.1950 in Darmstadt

Eltern: Manfred Schiekell, Diplom-Physiker,
gest. 1984 .

Sigrid Schiekell, geb. Bretschneider.

1957 - 1961 Besuch der Volksschule in Darmstadt und Ulm.

1961 - 1969 Math.-naturwiss. Gymnasium in Ulm.

Juni 1969 Reifeprüfung.

Sommer 1969 Werkstudent bei AEG-Telefunken in Ulm.

1969 - 1971 18-monatiger Wehrdienst.

Sommer 1971 Werkstudent bei AEG-Telefunken in Ulm.

1971 - 1977 Studium der Physik an der Universität Würzburg.
Diplomarbeit bei Prof. Dr. K. Kraus.

1973 - 1977 Stipendiat der Studienstiftung
des Deutschen Volkes.

Juli 1977 Diplomhauptprüfung in Physik.

Seit 1978 bei Prof. Dr. H. Bross tätig.

1978 - 1982 Tätigkeit als wiss. Hilfskraft.

1982 - 1984 Tätigkeit als wiss. Angestellter.

26.09.1981 Schüler des spirituellen Meisters
Bhagwan Shree Rajneesh mit dem
Sannyas Namen: Swami Anand Munish.

